JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

187. BAND HEFT 4 NOVEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Phys. Chem. (A)

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Adelheid Kofler, Thermische Analyse im heizbaren Mikroskop. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 40) 201

A. v. Kiss und *M. Richter*, Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. 2. Nichtwässerige Lösungen. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 26. 7. 40) 211

R. Linke, Über die Viscositäten der Flüssigkeiten in homologen Reihen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 40) 227

Kurt L. Mampel, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper. 2. Die Zeitumsatzformeln für ein Pulver aus kugelförmigen Teilchen. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 8. 40) 235

Bücherschau.

Autenrieth-Rojahn, Quantitative chemische Analyse. 6., verbesserte Auflage 250
Abegg's Handbuch der Anorganischen Chemie: Die Elemente der zehnten Gruppe 251
J. D'Ans, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. 251
M. Straumanis und A. Ievinš Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. 1. Aufl. 253
G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe 253
Die Korrosion metallischer Werkstoffe 254
H. Dürrer, Grundriß der Physik mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. 1. Aufl. . 254
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 30: Thallium. Lieferung 2. 8. Aufl. . . 255
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin. Teil C. Lief. 2 u. 3. 8. Aufl. 255
Vorträge der Hauptversammlung 1939 der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 255

Neue Bücher 255

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

S. Külpi und *M. Puruncn*, Die Basendissoziationskonstante und die Elektrolytwirkung in Eisessig. (Eingegangen am 18. 9. 40.)

F. Pruckner, Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. II. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 40.)

F. Kunze und *H. Merbach*, Über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Monochlor-, Monobrom- und Monojodessigsäure mit Wasser. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 16. 9. 40.)

G.-M. Schwab, Adsorptionsisotherme und Massenwirkungsgesetz (Bemerkung zu der Abhandlung von H. Dunken: „Eine einfache Ableitung der Adsorptionsisotherme"). (Eingegangen am 1. 10. 40.)

Thermische Analyse im heizbaren Mikroskop.

Von

Adelheid Kofler.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 40.)

Die thermische Analyse binärer Systeme läßt sich im heizbaren Mikroskop mit wenig Material in kurzer Zeit durchführen. Die eutektische Temperatur kann an der gepulverten Mischung durch einen einzigen Versuch festgestellt werden. Die Temperatur der „primären Kristallisation" wird durch Einstellung des „Gleichgewichtes" an den letzten Kristallresten der im Schmelzen begriffenen Mischung in mikroskopischen Präparaten bestimmt. Beim Auftreten einer Molekülverbindung können an entsprechenden Mischungen beide Eutektika auch ohne vorhergehendes Durchschmelzen bestimmt werden. Die Methode wird an zwei binären Systemen: 1,4-Nitrotoluol : Naphthalin und 1,2,4-Dinitrotoluol : Naphthalin erläutert.

Die übliche Bestimmung des Zustandsdiagrammes zweier Stoffe geschieht durch Serienversuche, bei denen an verschiedenen Mischungen der Stoffe *A* und *B* jeweils die Temperatur der „primären Kristallisation" ermittelt wird. Zur Ergänzung werden die „Haltezeiten", die während des Abkühlens bei der Temperatur der primären Kristallisation und bei der eutektischen Temperatur auftreten, herangezogen. Für die Untersuchungen wird in der Regel ein BECKMANNsches Gefäß verwendet. Später wurden „Einfache Apparate zur thermischen Analyse" von H. RHEINBOLDT[1]) angegeben. Die meisten Untersuchungen stammen von KREMANN[2]) und seinen Mitarbeitern und von H. RHEINBOLDT[3]).

Bei der thermischen Analyse organischer Substanzen kann die Ermittlung der Erstarrungskurven aus verschiedenen Gründen, wie

[1]) H. RHEINBOLDT, Z. angew. Chem. **37** (1924) 960. [2]) R. KREMANN und Mitarbeiter, zahlreiche Arbeiten, Mh. Chem. ab **25** (1904). [3]) H. RHEINBOLDT, J. prakt. Chem. **111** (1925) 242; **112** (1926) 187; **113** (1926) 199, 348 und weitere Mitteilungen.

Neigung zur Unterkühlung, sekundäre Umsetzung der Komponenten und Auftreten von „Erstarrungslücken" große Schwierigkeiten bereiten, so daß sich die Feststellung, ob eine Molekülverbindung vorliegt, nicht immer einfach gestaltet. Kann man aber nachweisen, daß im Verlauf der Kurve zwei verschiedene Eutektika auftreten, so ist das Vorhandensein einer Molekülverbindung mit Sicherheit erwiesen. Von H. RHEINBOLDT[1]) wird daher an Gemischen der Schmelzvorgang in einer geeigneten Apparatur mit der Lupe verfolgt, wobei er den Beginn der Verflüssigung, das „Auftauen", bestimmt. Die „Taupunktkurve", welche die Temperaturpunkte des Auftauens verschiedener Gemische miteinander verbindet, fällt mit der eutektischen Geraden zusammen. Bei Gemischen, die sich in ihrem Mischungsverhältnis der einen Substanz nähern, konnte RHEINBOLDT mit seiner Methode nicht mehr genau den Eintritt des Schmelzens bei der eutektischen Temperatur erkennen, sondern bei einer höheren, so daß die Kurve praktisch gegen die reinen Substanzen bzw. gegen eine eventuell auftretende Molekülverbindung ansteigt.

Der Vorteil der RHEINBOLDTschen Methode besteht in der Ermittlung der eutektischen Temperatur und der Kombination der aus dieser sich entwickelnden „Taupunktkurve" mit der Erstarrungskurve. Die Frage nach der Existenz einer Verbindung kann oft schon nach wenigen Versuchen entschieden werden.

Die Verwendung eines heizbaren Objekttisches ermöglicht es, die Schmelzvorgänge unter dem Mikroskop noch viel genauer zu verfolgen. Es können dabei nicht nur verschiedene Partikel gleichzeitig beobachtet, sondern auch Sublimations- und Umwandlungsvorgänge eingehend verfolgt werden. So kann man in manchen Fällen beim Erwärmen der gepulverten Mischung sofort, auch ohne vorheriges Zusammenschmelzen, das Auftreten einer Molekülverbindung im Sublimat erkennen, z. B. Trinitrobenzol + β-Naphthylamin. Ferner kann man in vielen Fällen an der Form der Restkristalle erkennen, ob es sich um eine der beiden Komponenten oder um eine Molekülverbindung handelt. So läßt sich z. B. in binären Systemen mit Naphthalin, das zur Ausbildung großer dünnplattiger Kristalle neigt, oft sofort entscheiden, auf welcher Seite des Eutektikums die betreffende Mischung ihren Platz hat.

---

[1]) H. RHEINBOLDT, J. prakt. Chem. **111** (1925) 242; **112** (1926) 187; **113** (1926) 199, 348 und weitere Mitteilungen.

Die mikroskopische Methode ist nicht nur imstande, die Beobachtung viel genauer als bei Makroversuchen durchzuführen, sie bringt außerdem eine wesentliche Ersparnis an Material und insbesondere an Zeit mit sich.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der „Mikroschmelzpunktapparat" von L. KOFLER[1]) benutzt, dessen Handhabung und Anwendung vor kurzem eingehend beschrieben wurde[2]). Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer elektrisch geheizten Metallplatte, die auf den Objekttisch eines Mikroskopes aufgesetzt wird. Gegen die umgebende Luft ist der Apparat durch einen an der Peripherie der Heizplatte aufgesetzten Metallring geschützt, auf den eine Glasplatte aufgelegt wird. Zur Temperaturablesung dient ein in einer Bohrung der Heizplatte steckendes Thermometer, das mit Hilfe scharf schmelzender Substanzen am Apparat geeicht ist. Die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, liegt zwischen Objektträger und Deckglas auf der Heizplatte des Apparates und wird bei 80- bis 100facher Vergrößerung in durchfallendem Licht beobachtet. Der Schmelzpunkt kann auf zweierlei Art bestimmt werden. Bei der durchgehenden Arbeitsweise läßt man die Temperatur des Heiztisches bis zum vollständigen Schmelzen der Substanz ohne Unterbrechung ansteigen und beobachtet das Verhalten der einzelnen Kriställchen während des Erhitzens und Schmelzens. Bei der Schmelzpunktbestimmung mit Hilfe des „Gleichgewichtes" stellt man die Heizung des Apparates ab, bevor die Substanz ganz geschmolzen ist. Die in den Schmelztropfen noch vorhandenen Kristallreste beginnen dann beim Sinken der Temperatur zu wachsen. Nun wird wieder angeheizt, bis die Kristallreste neuerlich zu schmelzen anfangen. Durch beliebiges Wiederholen dieses Spieles kann man das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einstellen.

Bei Gemischen läßt sich im Mikroskop mit der „durchgehenden" Arbeitsweise der Beginn des Schmelzens, die eutektische Temperatur genau feststellen. Es schmilzt bei dieser Temperatur deutlich ein Teil der Substanz zu Tropfen zusammen, die aber nicht klar sind, sondern die Kristalltrümmer der überschüssigen Komponente enthalten. Die Menge des bei der eutektischen Temperatur schmelzenden Anteiles ist abhängig von dem Mischungsverhältnis, d. h. je näher das Mischungsverhältnis dem eutektischen Gemisch kommt, desto mehr Schmelze wird bei der eutektischen Temperatur entstehen. Das eutektische Gemisch selbst schmilzt, kleine Korngröße vorausgesetzt, scharf bei der eutektischen Temperatur. Je weiter sich die Mischung von dem Eutektikum entfernt, desto weniger Schmelze entsteht; aber auch bei nur 1%igem Anteil einer Komponente kann man

[1]) L. KOFLER, Mikrochemie 15 (1934) 242. [2]) L. KOFLER, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Beihefte zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 36 (1940).

deutlich den Beginn des Schmelzens bei der eutektischen Temperatur im Mikroskop feststellen. Die Bestimmung der eutektischen Temperatur an Mischungen von beliebigen Mengenverhältnissen ergeben sehr gut übereinstimmende Werte, die nur um $\pm 1/2°$ schwanken.

Auch das Ende des Schmelzens einer Mischung, das ist der Punkt der primären Kristallisation, kann man im Mikroskop genau erkennen; er läßt sich mittels der Einstellung des „Gleichgewichtes" der letzten Kristallreste scharf festlegen.

Es wurden mit Hilfe unserer mikroskopischen Methode vorerst Schmelzdiagramme aufgenommen, die von KREMANN und seinen Mitarbeitern veröffentlicht wurden, um die Ergebnisse der verschiedenen Methoden vergleichen zu können. Bei den Schmelzdiagrammen 1,4-Nitrotoluol:Naphthalin (Abb. 1) und 1,2,4-Dinitrotoluol:Naphthalin (KREMANN[1])) (Abb. 2) zeigte sich eine gute Übereinstimmung.

Die Arbeitsweise richtet sich nach den Eigenschaften der jeweilig untersuchten Mischungen. Wenn die beiden Komponenten ungefähr gleich flüchtig sind, keine zu große Schmelzpunktdifferenz haben und keine Verbindung miteinander bilden, oder wenn der Schmelzpunkt der entstehenden Molekülverbindung unterhalb der Schmelzpunkte beider Komponenten liegt, so ist der Arbeitsgang auch bei flüchtigen Stoffen, wie Naphthalin, sehr einfach. Zur Bestimmung der eutektischen Temperatur werden ungefähr gleiche Mengen beider Komponenten, am besten gleich zwischen zwei Objektträgern, gut verrieben, eine kleine Menge des Pulvers auf einen anderen Objektträger gebracht, mit einem Deckglas bedeckt und am Heiztisch erwärmt. Bei der eutektischen Temperatur beginnt deutlich ein Teil der Substanz zu trüben Tropfen zusammenzufließen. Es ist dabei gar nicht notwendig, die Mischung besonders fein zu pulvern, man erhält im allgemeinen bei mehreren Versuchen sehr gut übereinstimmende Werte.

Für die Ermittlung des Endpunktes der Verflüssigung aber muß man die Mischung möglichst fein pulvern, da sonst bei größeren Kristalltrümmern etwas zu hohe Werte für das vollständige Abschmelzen, d. h. bei Einstellung des Gleichgewichtes der letzten Kristallreste, gefunden werden. Besser ist es, die Bestimmung des Gleichgewichtes nicht an einer gepulverten Mischung, sondern an

[1]) R. KREMANN, S.-B. Akad. Wiss. Wien **113**, Abt. IIb (1904) 871.

einem durchgeschmolzenen und rasch erstarrten Präparat durchzuführen. Bei raschem Erstarren durch Auflegen des heißen geschmolzenen mikroskopischen Präparates auf eine kalte Unterlage entsteht ein verhältnismäßig feinkörniges Kristallisat, in dem die überschüssige Komponente meist gleichmäßig über das ganze Präparat verteilt ist. Man sieht dann nach Überschreitung der eutektischen Temperatur die überschüssige Komponente als ein Gitterwerk von annähernd gleichartiger Maschen- und Korngröße in der Schmelze zurückbleiben.

Auf das rasche Erstarren, d. h. auf die Erzielung eines möglichst feinkörnigen Kristallisates ist dabei unbedingt zu achten. Denn bei langsamem Erstarren wächst vorerst die überschüssige Komponente zu großen Kristallen, meist von wenigen Punkten ausgehend, heran; dabei wird die Restschmelze abgedrängt, also eine lokale Entmischung herbeigeführt. Man erhält dann an einigen Stellen zu niedrige, an anderen Stellen, wo sich die großen Kristalle bildeten, zu hohe Werte. In manchen Fällen, besonders dann, wenn das Eutektikum niedrig liegt, kann auch durch eine Metallplatte bei Zimmertemperatur nicht rasch genug eine entsprechende Unterkühlung erreicht werden. In solchen Fällen fördert oft Kühlen mit Eis die Kristallisation.

Langsames Abkühlen eines geschmolzenen Präparates ist aber dann von Vorteil, wenn man die eutektische Temperatur bestimmen will. Man geht dabei so vor, daß man das geschmolzene Präparat, in dem noch Kristallreste vorhanden waren, auf dem Heiztisch nach Abschaltung der Heizung liegen läßt, ohne die Glasplatte des Apparates abzunehmen, bis die Temperatur etwa 10° unterhalb des Eutektikums gesunken ist. Dann legt man das Präparat sofort auf eine kalte Metallplatte, so daß das nun rasch entstehende eutektische Kristallisat möglichst feinkörnig ausfällt. Nur feinkörnige Eutektika geben scharfe Schmelzpunkte, sonst erhält man nur Schmelzintervalle. Es muß aber hervorgehoben werden, daß fast immer bei der Bestimmung des Eutektikums an solchen wiedererstarrten mikroskopischen Präparaten 1° bis 2° niedrigere Werte gefunden werden. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der mangelnden Reinheit auch der „pro analysi" bezeichneten Substanzen zusammen, worüber in einer späteren Arbeit eingehender berichtet werden soll. Bei unseren Versuchen werden nur die an gepulvertem Material gefundenen Eutektika angeführt.

Bei der Untersuchung binärer Systeme organischer Verbindungen stößt man verhältnismäßig häufig auf Molekülverbindungen beider Komponenten; die Schmelzkurven zeichnen sich dann durch zwei Eutektika aus. Häufig liegt das untere Eutektikum im Diagramm auf der Seite gegen die niedriger schmelzende Komponente zu (vgl. Abb. 2). Will man jedes Eutektikum für sich beobachten, so muß man zwei Versuche anstellen. Im ersten Versuch nimmt man eine Mischung, in der die Komponente *A* (mit dem niedrigeren Schmelzpunkt) in etwa zehnfachem Überschuß vorhanden ist, im zweiten Versuch die Komponente *B* im Überschuß. So kann man in dem in Abb. 2 dargestellten binären System Dinitrotoluol:Naphthalin im ersten Fall $E_1 = 54°$, im zweiten Fall $E_2 = 57°$ beobachten. Diese Resultate werden erhalten bei bloßem Mischen und Pulvern der Komponenten, d. h. auch wenn das Gemisch vorher nicht durchgeschmolzen wurde, wie dies bei der Makromethode geschieht, also theoretisch noch gar keine Molekülverbindung vorlag. Darüber ist folgendes zu sagen: die Molekülverbindung entsteht meist sofort beim Mischen der Substanzen, natürlich nur teilweise und in Abhängigkeit von der gegenseitigen Affinität. Während des Pulverns steigt, wahrscheinlich infolge der Vergrößerung der Oberfläche, die Menge der Molekülverbindung an. Letzteres läßt sich sofort erkennen, wenn die entstehende Molekülverbindung eine andere Farbe als die der beiden Komponenten besitzt, z. B. bei Trinitrobenzol:β-Naphthylamin, wo die Molekülverbindung der beiden Stoffe braunrot ist, während die Komponenten fast farblos sind. Schon beim bloßen Mischen beider Substanzen tritt eine rötliche Verfärbung ein, die während des Pulverns ganz intensiv wird. Aus diesem Grunde ist das vorausgehende Durchschmelzen in vielen Fällen gar nicht notwendig, allerdings wird bei unklaren Ergebnissen, wie sie bei geringen Temperaturdifferenzen der Eutektika eintreten können, erst die Prüfung an dem Pulver einer zuerst durchgeschmolzenen Mischung volle Sicherheit ergeben.

Um das höhere Eutektikum ohne Störung, d. h. ohne vereinzelte Stellen mit dem niedrigeren Eutektikum zu erhalten, muß man auf besonders feines Pulvern Wert legen. Es wird dadurch einerseits eine möglichst weitgehende Bildung der Molekülverbindung schon während des Pulverns gewährleistet, die andererseits während des Erwärmens infolge der großen Oberfläche noch gesteigert wird. Trotz alledem bleiben noch kleinste Partikel von *A*-Substanz übrig, die

sich bei der Temperatur des unteren Eutektikums zu verflüssigen beginnen, aber im gleichen Augenblick durch die Entstehung der Molekülverbindung wieder zum Erstarren gebracht werden, so daß der ganze Vorgang bei feiner Pulverung der Beobachtung im allgemeinen entgeht. Hat man ein gröberes Pulver vor sich, so wird man bei der mikroskopischen Beobachtung auch bei starkem Überschuß der Komponente *B* immer einige Stellen mit gröberen Stücken von *A* finden, an denen dann das niedrigere Eutektikum in Erscheinung tritt. Eine nachträgliche Vergröberung des Kornes tritt bei flüchtigen Substanzen sehr bald in den feinen Pulvern als Folge von Sublimationsvorgängen ein, womit gleichzeitig eine teilweise Entmischung verbunden ist; so verändert sich z. B. ein feines Pulver einer entsprechenden Mischung von Dinitrotoluol und Naphthalin, das in frisch gepulvertem Zustand eindeutig das höhere Eutektikum mit 57° ergab, nach 24 Stunden derart, daß nun auch das untere Eutektikum von 54° beobachtet werden kann.

Bei gepulverten Mischungen von 1,2,4-Dinitrotoluol:Naphthalin, die im mittleren Bereich des Schmelzdiagrammes liegen, lassen sich in der Regel beide Eutektika hintereinander erkennen. Man kann dabei häufig beobachten, wie nach dem ersten Schmelzen ein Wiedererstarren erfolgt, dem erst beim höheren Eutektikum wieder ein erneutes Abschmelzen folgt. Häufig sind aber in solchen Fällen die Vorgänge im Bereiche des unteren Eutektikums wegen des Wiederauskristallisierens nicht ganz klar, so daß man im Zweifel sein kann, ob wirklich eine Verflüssigung stattgefunden hat. In solchen Fällen kann man Klarheit erhalten, wenn man die gepulverte Mischung erst wenige Grade unterhalb des höheren Eutektikums auf den Heiztisch auflegt. Es schmilzt dann augenblicklich ein Teil, dem aber bald ein Wiedererstarren folgt. So kann man z. B. an einer Mischung von Pikrinsäure und Naphthalin, bei etwa 90° aufgelegt, ein sofortiges Schmelzen und darauffolgend das Wiedererstarren zur Molekülverbindung sehen. Will man aber das Auftreten des unteren Eutektikums ganz vermeiden, so muß man die Mischung zuerst durchschmelzen und dann erst das Erstarrte pulvern. Ebenso werden bei Auftreten einer Molekülverbindung die für die Ermittlung der „primären Kristallisation" bestimmten Präparate immer zuerst durchgeschmolzen und rasch zum Erstarren gebracht.

Bei Untersuchung von binären Systemen mit besonderer Flüchtigkeit einer Komponente in dem in Frage kommenden Temperatur-

bereich, wie es häufig bei Stoffen mit großer Schmelzpunktdifferenz vorkommt, oder wenn eine Molekülverbindung mit sehr viel höherem Schmelzpunkt als der der beiden Komponenten auftritt, wie z. B. Pikrinsäure:Naphthalin, Trinitrobenzol:β-Naphthylamin, zeigen sich infolge der Verflüchtigung bei der mikroskopische Methode die gleichen Schwierigkeiten, wie bei der Bestimmung im Kapillarröhrchen. In solchen Fällen ist ein gewöhnliches mikroskopisches Präparat, in dem die Substanz zwischen Objektträger und Deckglas liegt, unbrauchbar, da durch Entweichen der flüchtigen Komponente eine Entmischung entsteht, wodurch das Mischungsverhältnis gegen die weniger flüchtige Komponente verschoben wird, also zu hohe Werte erhalten werden. Man verwendet bei derartigen Substanzgemischen statt des Deckglases einen zweiten Objektträger. Das Schmelzen des Pulvers sowie das Kristallisieren muß rasch erfolgen. Bei der Bestimmung des Gleichgewichtes muß man in solchen Präparaten von den äußersten Randpartien absehen, da sich dort die höher schmelzende Komponente länger hält. Auch hier hat die Erfahrung ergeben, daß die Werte bei verschiedenen Versuchen in der Regel nur um $\pm {}^1/_2{}^\circ$ differieren. Bei besonders flüchtigen Stoffgemischen kann man die Mikroküvette von Fischer[1]) mit Erfolg benutzen, in die das Substanzgemisch eingefüllt, rasch durchgeschmolzen und dann verschlossen wird. Dabei ist es auch ratsam, nur den untersten flach aufliegenden Teil einer Küvette zu verwenden, um möglichst gleichartige Temperaturverhältnisse zu schaffen. Die Mikroküvette wird nicht frei auf den Heiztisch gelegt, weil sonst infolge des Temperaturgefälles die Sublimationsvorgänge eine Entmischung hervorrufen, sondern sie wird in den Schlitz eines 3 bis 4 mm hohen Metallrahmens eingebettet und mit einem Objektträger bedeckt, wodurch ein Temperaturgefälle vermieden wird.

Die mikroskopische Methode ist ferner von großem Vorteil für die Untersuchung binärer Systeme, deren Komponenten polymorph sind. So erhält man z. B. bei Mischungen von Benzidin und Nipagin zwei verschiedene Eutektika je nach der vorhandenen Modifikation, und zwar: Benzidin stabil (129°) mit Nipagin stabil (127°) gibt ein Eutektikum von 114°; Benzidin stabil mit Nipagin instabil (116°) hat das Eutektikum bei 107°. Sowohl Benzidin als auch Nipagin haben mehrere Modifikationen, es können jedoch wegen der geringen

[1]) R. Fischer, Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta 28 (1940) 173.

Stabilität der meisten instabilen Modifikationen nicht alle theoretisch möglichen Eutektika beobachtet werden.

Beispiele.

1. Naphthalin:1,4-Nitrotoluol (80·5°:52°):

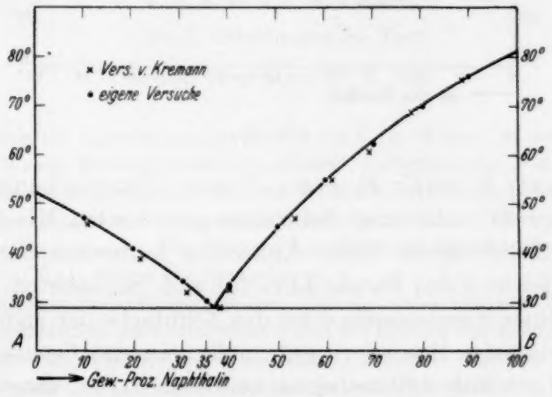

Abb. 1.

R. KREMANN[1]) gibt für dieses System ein Eutektikum von 27° an, das aus dem Schnittpunkt der beiden Kurvenäste errechnet wurde. Mikroskopisch ließ sich bei unseren Versuchen an zehn verschiedenen Mischungen das Eutektikum bei 29° erkennen. Die Endpunkte des Schmelzens wurden durch Einstellung des Gleichgewichtes an den letzten Kristallresten bestimmt. Die dabei verwendeten mikroskopischen Präparate, am besten zwischen zwei Objektträgern, wurden zuerst rasch vollständig durchgeschmolzen und auf einer eisgekühlten Metallplatte zum Erstarren gebracht. Das Abwägen der Komponenten geschah auf einer Handwaage, was eine genügende Genauigkeit ergab, da Differenzen von Zehntelprozenten in der Regel an den Temperaturen so geringe Unterschiede ergeben, daß sie innerhalb der anderen Fehlergrenzen liegen.

Gew.-% Naphthalin:	0·0,	10,	20,	30,	35,	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100
Schmelzpunkt:	52,	47,	41,	34,	30·5,	33·5,	45·5,	55,	62,	70,	76,	80·5

2. Naphthalin:1,2,4-Dinitrotoluol (80·5°:70·5°):

Die beiden Komponenten bilden eine nicht sehr beständige Molekülverbindung im molekularen Verhältnis mit zwei Eutektika nach

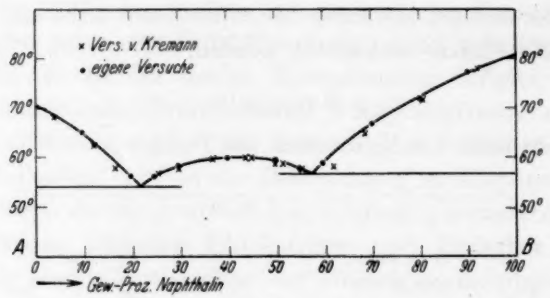

Abb. 2.

R. KREMANN[1]) $E_1 = 53°$, $E_2 = 56°$. Unsere Untersuchungen ergaben $E_1 = 54°$, $E_2 = 57°$. An einer beliebigen gepulverten Mischung lassen sich ohne Schwierigkeit beide Eutektika hintereinander erkennen. Man kann leicht jedes Eutektikum für sich beobachten, wenn man jeweils zu einer Komponente etwa das Zehnfache der anderen mischt und gut pulvert. Besonders gut muß man das Gemisch von viel Naphthalin + wenig Dinitrotoluol zerkleinern, da sonst auch das untere Eutektikum in Erscheinung tritt.

Gew.-% Naphthalin:	0·0,	10,	20,	25,	30,	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100
Schmelzpunkte:	70·5,	65,	56·5,	56·5,	58·5,	60,	60,	59,	67,	72,	77·5,	80·5

Die von KREMANN erhaltenen Werte sind mit einem Kreuz in das Diagramm eingetragen.

[1]) R. KREMANN, S.-B. Akad. Wiss. Wien **113**, Abt. IIb (1904) 871.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Universität.

Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen.

2. Nichtwässerige Lösungen.

Von

Á. v. Kiss und M. Richter.

Mit 9 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 26. 7. 40.)

Es wurden die Extinktionskurven von $CoCl_2$ im Wasser, in verschieden konzentrierten Wasser-Nichtelektrolyt-Gemischen, weiterhin die von wasserfreiem $CoCl_2$ in organischen Lösungsmitteln, endlich die der Pyridin- und Chinolinkomplexe von $CoCl_2$ in organischen Lösungsmitteln zwischen 200 und 700 mμ bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$ diente als Bezugskurve.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskurven von $CoCl_2$ in organischen Lösungsmitteln wird verursacht durch die Bildung des Komplexes $CoCl_2L_2$. In Gegenwart von überschüssigen Chlorionen entsteht allgemein der Komplex $CoCl_4$. In Pyridin als Lösungsmittel hat man bei Überschuß von Chlorionen mit dem Komplex $CoCl_4Py_2$ zu rechnen. Beim Lösen der Pyridinkomplexe in Chloroform entsteht wahrscheinlich der Komplex $CoCl_2Py_2(CHCl_3)_2$. Die Konstitution der in Wasser-Nichtelektrolyt-Gemischen entstehenden intermediären Komplexe konnte nicht aufgeklärt werden.

Einleitung.

Die Extinktionskurven von $CoCl_2$ in Wasser-Nichtelektrolyt-Gemischen bzw. in wasserfreien organischen Lösungsmitteln wurden wiederholt gemessen[1]). Trotz dieses reichen Versuchsmaterials ist man nicht im klaren über die Zusammensetzung der Komplexe. Die Ursache davon ist, daß die Messungen unvollständig sind. Meist werden nur die Lage der Maxima und Minima angegeben, die genauen Messungen erstrecken sich nur auf ein engeres Spektralgebiet. Ohne eine genaue Kenntnis des Verlaufes der Extinktionskurven kann man aber nicht urteilen. Aus diesem Grunde wurden die Extinktionskurven möglichst genau zwischen 200 und 700 mμ ausgemessen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir im folgenden berichten[2]).

---

[1]) J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925) 305. J. Gróh und R. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **162** (1927) 321. A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1926) 273; **162** (1927) 273; **166** (1927) 237. W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2457. J. Rohde und E. Vogt, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 353. H. Dirking, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 321. [2]) Die Versuche hat während ihrer

Wegen der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf frühere Arbeiten[1]). Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

Kobaltchlorid nickelfrei von Merck konnte ohne vorherige Reinigung benützt werden. Wasserfreies Kobaltchlorid wurde nach Gróh[2]) bereitet. Die Pyridin- und Chinolinkomplexe von $CoCl_2$ wurden nach den Vorschriften von Reitzenstein[3]) hergestellt. Die organischen Lösungsmittel wurden nach Weigert[4]) gereinigt.

Besprechung der Versuchsdaten.

Die gemessenen, durch log ε und Wellenlänge in mμ definierten Extinktionskurven[5]) sind in den Abb. 1 bis 9 wiedergegeben. Um Raum zu sparen, wurden die nicht charakteristischen Teile einiger Extinktionskurven weggelassen bzw. im Ultraviolett einige Extinktionskurven der Abb. 7 und 8 in dort bezeichneter Weise längs der Ordinatenachse verschoben. An solchen Stellen, wo mehrere Absorptionskurven den gleichen Verlauf haben, wurde der Übersichtlichkeit wegen nur eine Kurve ausgezogen. Die Versuchsdaten wurden aber in geeigneter Weise eingezeichnet. In den Tabellen 1 und 2 sind die Bandenmaxima in mμ und die log ε-Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt.

Die Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$-Lösungen (Abb. 1, Kurve 1) wurde aus einer früheren Arbeit[5]) übernommen. Sie dient als Bezugskurve und wurde in allen Abbildungen punktiert eingezeichnet.

Eine schwache Wirkung üben Carbamid bzw. Glycerin aus. Die Extinktionskurven (Abb. 1, Kurven 2 und 3 bzw. 4 und 5) bleiben ähnlich der Bezugskurve. Die log ε-Werte werden in dem ganzen Gebiete der Spektrums erhöht. Die breite Bande im Sichtbaren bzw. der aufsteigende Ast im Ultraviolett werden schwach bzw. stark

---

Doktorarbeit Frl. Richter auf Veranlassung von Kiss ausgeführt und einen Teil dieser Arbeit in ungarischer Sprache bereits publiziert [M. Richter, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged. **7** (1939/40) 29]. Die Untersuchungen wurden seither fortgesetzt und in verschiedenen Richtungen ergänzt.

[1]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged. **4** (1934/35) 124, 272; **5** (1936/37) 153. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. [2]) J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925) 305. [3]) F. Reitzenstein, Z. anorg. allg. Chem. **11** (1896) 255. Liebigs Ann. Chem. **282** (1894) 275. [4]) F. Weigert, Optische Methoden d. Chem. Akad. Verlagsg. Leipzig 1927, S. 212. [5]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117.

Tabelle 1.

System	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$
$Co(ClO_4)_2$ in H_2O	513	0·863	—	—
0·5 mol. $Co(NO_3)_2$ in H_2O	515	0·703	—	—
0·5 mol. $Co(NO_3)_2$ + 3·0 mol. H_2O in C_2H_5OH	515	1·040	305	1·153
0·5 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O	513	0·801	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O	513	0·862	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 2·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O	514	0·761	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 7·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O	514	0·920	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. CH_3OH in H_2O	513	0·701	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. CH_3OH in H_2O	513	0·743	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 15·0 mol. CH_3OH in H_2O	514	0·774	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. C_2H_5OH in H_2O	513	0·702	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. C_2H_5OH in H_2O	514	0·743	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 15·0 mol. C_2H_5OH in H_2O	514	0·770	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. C_3H_7OH in H_2O	513	0·741	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. C_3H_7OH in H_2O	514	0·750	—	—
0·1 mol. $CoCl_2$ + 7·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O	515	0·702	—	—
0·1 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O	515	0·741	—	—
0·01 mol. $CoCl_2$ + 14·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O	605	1·580	—	—
0·1 mol. $CoCl_2$ + 4·0 mol. C_5H_5N in H_2O	505	1·202	—	—
0·5 mol. $Co(ClO_4)_2$ + 3·0 mol. H_2O in CH_3OH	513	0·742	—	—
0·001 mol. $CoCl_2Py_2$ + 0·5 mol. C_5H_5N in $CHCl_3$	615	1·902	580	1·801
0·01 mol. C_5H_5N in $CHCl_3$	265	1·801	—	—
0·001 mol. $C_9H_7N \cdot HCl$ in C_2H_5OH	314	3·774	302	3·602

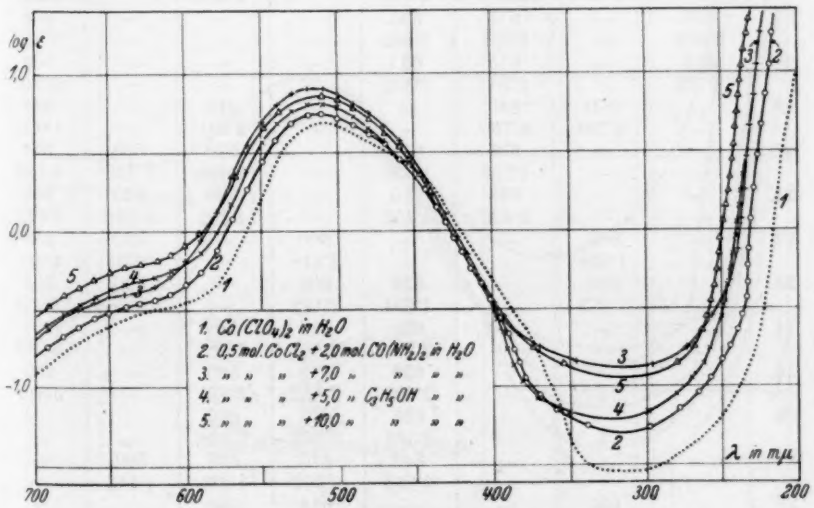

Abb. 1. Extinktionskurven.

Tabelle 2.

1.	684	663	640	623	607	591	—	514
	0·280	0·301	0·263	0·222	0·203	0·194	—	0·842
2.	684	663	640	623	607	591	—	515
	0·491	0·523	0·463	0·444	0·462	0·543	—	0·983
3.	684	663	640	627	606	592	—	515
	0·850	0·862	0·833	0·762	0·664	0·573	—	0·842
4.	684	664	640	627	607	592	—	—
	1·640	1·682	1·653	1·623	1·632	1·481	—	—
5.	684	663	643	628	608	592	—	515
	1·650	1·673	1·634	1·595	1·442	1·263	—	0·901
6.	684	663	643	630	609	592	—	—
	2·261	2·334	2·323	2·622	2·192	2·101	—	—
7.	693	675	—	—	—	595	—	—
	2·501	2·481	—	—	—	2·203	—	—
8.	—	—	640	—	610	—	525	500
	—	—	0·863	—	1·002	—	1·220	1·135
9.	—	—	640	—	617	585	—	515
	—	—	2·760	—	2·792	2·651	—	1·023
10.	697	681	663	642	623	609	547	531
	2·780	2·760	2·270	2·960	2·620	2·520	0·831	0·951
11.	697	681	663	642	623	610	547	531
	2·863	2·831	2·824	2·702	2·640	2·604	0·931	1·021
12.	—	684	667	650	632	615	595	—
	—	1·811	1·891	1·802	1·710	1·632	1·472	—
13.	—	686	670	655	634	615	594	—
	—	2·712	2·710	2·683	2·601	2·462	2·331	—
14.	—	—	665	635	—	600	—	525
	—	—	2·042	1·984	—	1·982	—	1·262
15.	—	—	665	635	—	600	—	525
	—	—	2·254	2·202	—	2·143	—	1·034
16.	—	—	670	635	—	600	—	525
	—	—	2·205	2·116	—	2·093	—	1·223
17.	695	—	675	635	—	—	—	530
	2·603	—	2·561	2·363	—	—	—	0·862
18.	695	—	675	635	—	—	—	530
	2·722	—	2·703	2·532	—	—	—	0·946
19.	—	670	640	—	—	610	—	520
	—	2·760	2·750	—	—	2·691	—	1·075
20.	—	—	636	615	—	580	520	256
	—	—	1·752	1·758	—	1·604	1·142	4·128
21.	—	—	635	615	—	580	520	256
	—	—	1·473	1·453	—	1·302	0·998	3·642
22.	—	660	—	—	600	—	520	256
	—	1·558	—	—	1·418	—	0·933	4·011
23.	—	660	—	635	600	—	520	314
	—	1·273	—	1·234	1·122	—	0·650	3·953
24.	—	—	—	636	615	580	—	256
	—	—	—	2·775	2·833	2·612	—	4·032
25.	—	—	—	636	615	580	—	256
	—	—	—	2·602	2·662	2·531	—	3·874
26.	—	—	—	636	615	580	—	—
	—	—	—	2·583	2·683	2·428	—	—
27.	—	—	—	640	610	526	500	—
	—	—	—	0·863	1·002	1·238	1·143	—
28.	—	655	—	—	615	580	—	—
	—	2·534	—	—	2·703	2·581	—	—
29.	—	655	—	—	615	580	—	—
	—	2·362	—	—	2·362	2·243	—	—

1. 0·5 mol. $CoCl_2$ + 23·0 mol. CH_3OH in H_2O. **2.** 0·1 mol. $CoCl_2$ in CH_3OH. **3.** 0·5 mol. $CoCl_2$ + 20·0 mol. C_2H_5OH in H_2O. **4.** 0·1 mol. $CoCl_2$ in C_2H_5OH. **5.** 0·5 mol. $CoCl_2$ + 15·0 mol. C_3H_7OH in H_2O. **6.** 0·1 mol. $CoCl_2$ in C_3H_7OH. **7.** 0·01 mol. $CoCl_2$ in CH_3COCH_3. **8.** 0·1 mol. $CoCl_2$ in C_5H_5N. **9.** 0·01 mol. $CoCl_2$ in C_9H_7N. **10.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 12·5 mol. HCl in H_2O. **11.** 0·3 mol. $CoCl_2$ + 4·0 mol. HCl in CH_3OH. **12.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 0·5 mol. $LiCl$ in C_2H_5OH. **13.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 0·5 mol. $LiCl$ in C_3H_7OH. **14.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 0·2 mol. $LiCl$ in C_5H_5N. **15.** 0.01 mol. $CoCl_2$ + 0·5 mol. HCl in C_5H_5N. **16.** 0·01 mol. $CoCl_2Py_2$ + 0·85 mol. $LiCl$ in C_5H_5N. **17.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 4·0 mol. HCl + 7·0 mol. C_5H_5N in H_2O. **18.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. HCl + 1·0 mol. C_5H_5N in H_2O. **19.** 0·01 mol. $CoCl_2$ + 0·5 mol. HCl in C_9H_7N. **20.** 0·01 mol. $CoCl_2Py_4$ in C_2H_5OH. **21.** 0·01 mol. $CoCl_2Py_2$ in C_2H_5OH. **22.** 0·01 mol. $CoCl_4Py_2$ in C_2H_5OH. **23.** 0·01 mol. $CoCl_4Chin_2$ in C_2H_5OH. **24.** 0·001 mol. $CoCl_2Py_4$ in $CHCl_3$. **25.** 0·001 mol. $CoCl_2Py_2$ in $CHCl_3$. **26.** 0·001 mol. $CoCl_2Py_4$ + 0·1 mol. C_5H_5N in $CHCl_3$. **27.** 0·01 mol. $CoCl_2Py_4$ in C_5H_5N. **28.** 0·001 mol. $CoCl_2Py_4$ in C_6H_6. **29.** 0·001 mol. $CoCl_2Py_2$ in C_6H_6.

nach langen Wellen verschoben. Die Extinktionskurve in wasserfreiem Glycerin wurde nicht aufgenommen.

Die Wirkung der einwertigen Alkohole wächst mit der Anzahl der Kohlenstoffatome. Bei kleineren Alkoholkonzentrationen werden die Extinktionskurven ohne wesentliche Gestaltsänderung erhöht und etwas nach langen Wellen verschoben (Abb. 2 und 3, Kurven 2 bis 4, Abb. 4, Kurven 2 und 3). Bei größeren Alkoholkonzentrationen

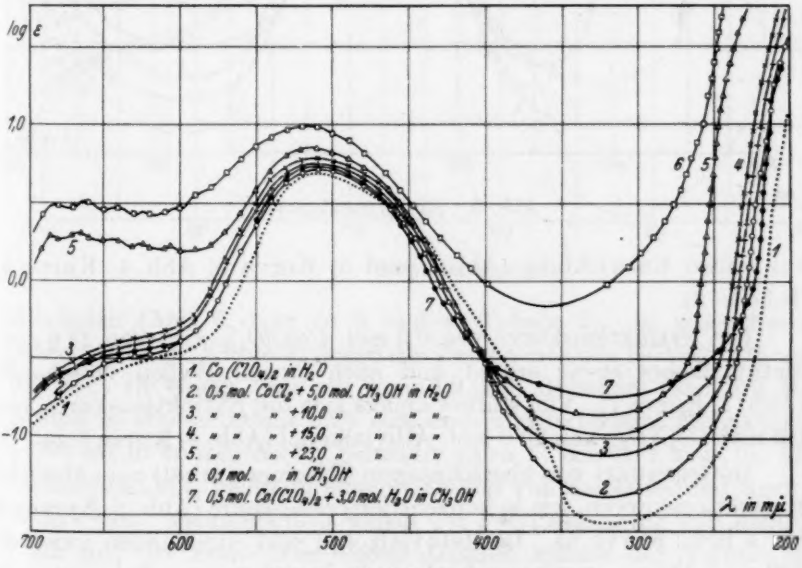

Abb. 2. Extinktionskurven.

erhält man anders strukturierte Extinktionskurven, als die Bezugskurve. Zwischen 500 und 700 mμ erscheint eine breite, strukturierte Bande. Die Lage der sechs Teilbanden ist von dem Alkohol bzw. von seiner Konzentration etwas abhängig (Tabelle 2). Der aufsteigende Ast im Ultraviolett wird stark nach langen Wellen verschoben (Abb. 2 und 3, Kurve 5, Abb. 4, Kurve 4). Wird wasserfreies $CoCl_2$ in absoluten Alkoholen aufgelöst, so kommt die breite Bande im Sichtbaren

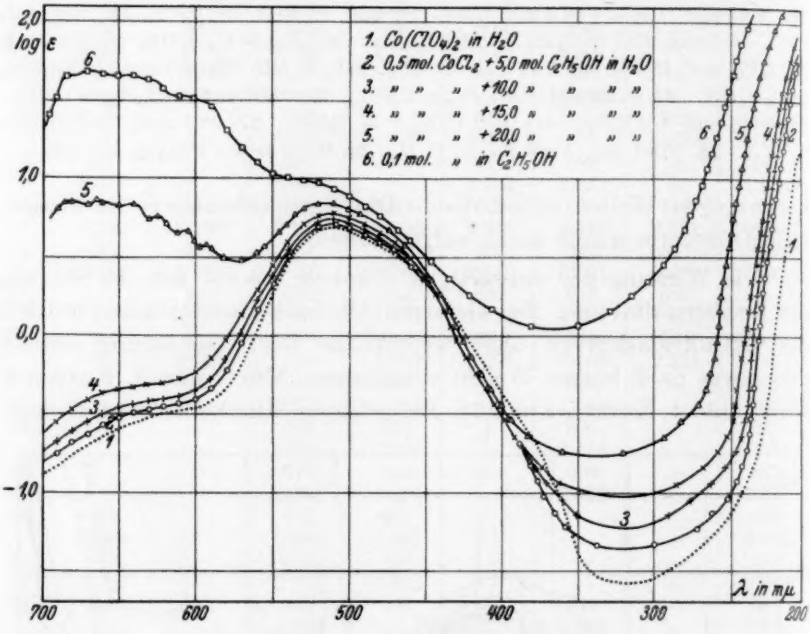

Abb. 3. Extinktionskurven.

zur vollen Entwicklung (Abb. 2 und 3, Kurve 6, Abb. 4, Kurve 5, Tabelle 2).

Die Extinktionskurve von 0·5 mol. $Co(ClO_4)_2$ wird von 23·0 mol. Methylalkohol etwas erhöht und nach langen Wellen verschoben (Abb. 2, Kurve 7). Viel stärker ändert sich die Extinktionskurve von 0·5 mol. $Co(NO_3)_2$ von 20·0 mol. Äthylalkohol (Abb. 4, Kurve 6 und 7).

In Gegenwart von überschüssigen Chlorionen erhält man ähnliche Extinktionskurven, wie in konzentrierter Salzsäure (Abb. 5, Kurven 2 bis 4 bzw. Kurve 5). In Methylalkohol sind die Banden zwischen 280 und 450 mμ weniger scharf als in konzentrierter Salzsäure. In

Äthyl- und Propylalkohol verschwinden sie vollständig. Bei entsprechend großer Chlorionenkonzentration in Methylalkohol als Lösungsmittel ist die in konzentrierter Salzsäure erhaltene Extinktionskurve zu erwarten.

Von kleiner Acetonkonzentration wird die Extinktionskurve von $CoCl_2$ kaum geändert (Abb. 6, Kurve 2). In konzentrierterer Acetonlösungen erhält man anders strukturierte Extinkstionskurven als in

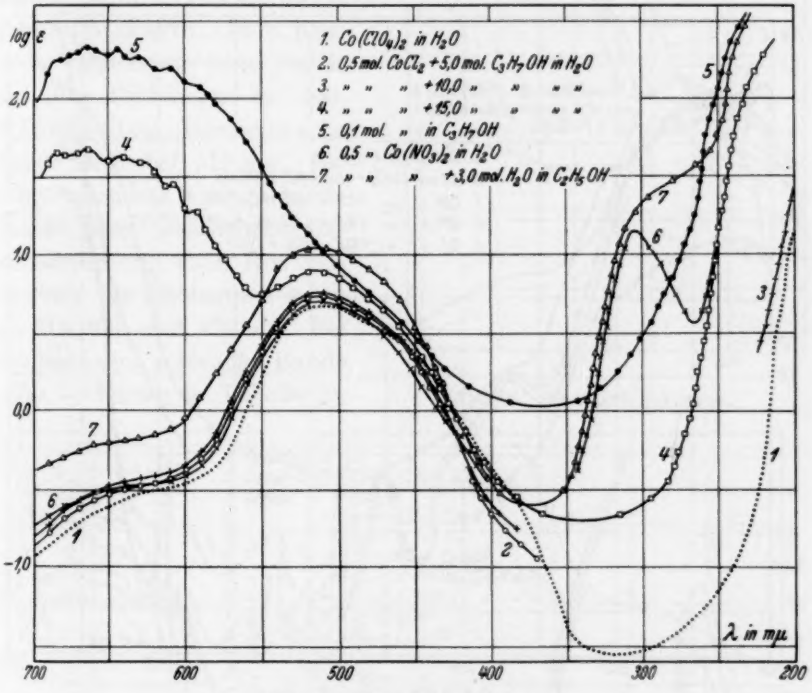

Abb. 4. Extinktionskurven.

Alkoholen (Abb. 6, Kurven 3 und 4, Tabelle 2). In wasserfreiem Aecton (Abb. 6, Kurve 5) liegen die Bandenmaxima bei 595, 675 und 693 mμ. In einem Gemisch von 7·0 mol. Salzsäure und 2·0 Mol Aceton in Wasser erhält man eine anders strukturierte Extinktionskurve als in konzentrierter Salzsäure (Abb. 6, Kurve 7 bzw. 6). Die Farbe von $CoCl_2$ gelöst in einem Gemisch von Salzsäure und Aceton ändert sich, wahrscheinlich wegen der Polymerisierung von Aceton, stark mit der Zeit. Aus diesem Grunde konnte der Verlauf der Kurve 7 nur angenähert festgestellt werden. Wegen der starken

Absorption von Aceton im Ultraviolett konnten die Extinktionskurven der acetonischen Lösungen nur im Sichtbaren ausgemessen werden.

Von 4·0 Mol Pyridin wird die Extinktionskurve von $CoCl_2$ im Sichtbaren stark erhöht (Abb. 7, Kurve 2). In wasserfreiem Pyridin erhält man eine ganz anders strukturierte Extinktionskurve als in den bis jetzt besprochenen organischen Lösungsmitteln (Abb. 7, Kurve 3, Tabelle 2). Die Teilbanden der breiten Bande liegen bei 500, 525,

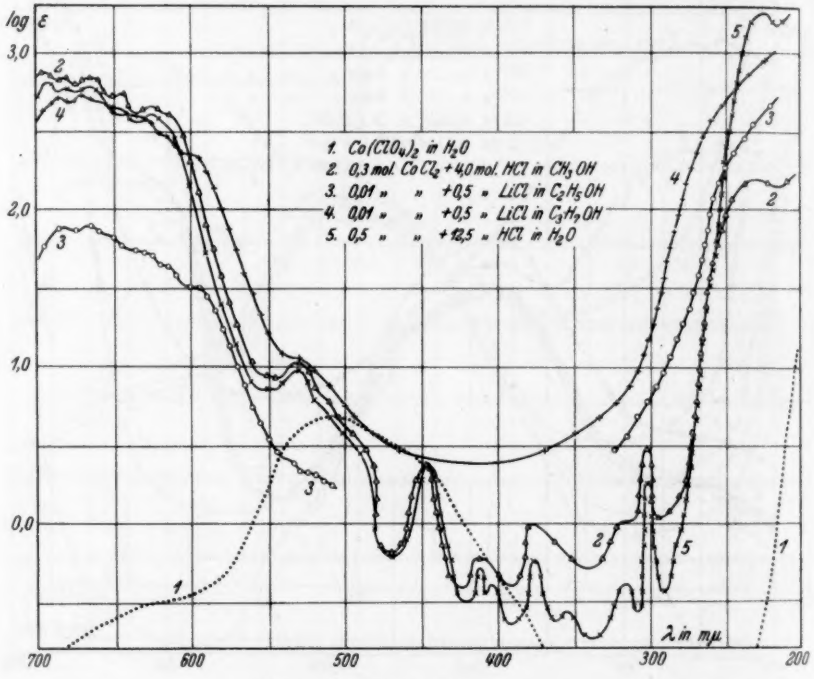

Abb. 5. Extinktionskurven.

610 und 645 mμ. Im Ultraviolett erhält man wegen der starken Absorption von Pyridin einen aufsteigenden Ast bei 320 mμ. Beim Überschusse der Chlorionen erhält man in pyridinischen Lösungen anders strukturierte Extinktionskurven als in Alkoholen bei Chloridzusatz (Abb. 7, Kurven 4 bis 6, Tabelle 2). Die Teilbanden liegen bei 600, 635 und 665 mμ. Bei 525 mμ liegt eine schwache Bande. Die in einem Gemisch von 7·0 bzw. 10·0 Mol Salzsäure und 4·0 bzw. 1·0 Mol Pyridin in Wasser erhaltenen Extinktionskurven (Abb. 7, Kurven 7 und 8) weichen beträchtlich ab von der in konzentrierter Salz-

säure erhaltenen Grenzkurve (Abb. 7, Kurve 13). Die Teilbanden liegen bei 635, 675 und 695 mμ. Etwas isoliert steht die Bande bei 530 mμ (Tabelle 2).

Wasserfreies $CoCl_2$ gelöst in wasserfreiem Chinolin gibt wieder eine anders strukturierte Extinktionskurve (Abb. 8, Kurve 5). Die breite hohe Bande hat ihre Teilbanden bei 585, 617 und 640 mμ. Eine schwache Bande liegt bei 515 mμ. Bei Salzsäurezusatz wird die breite Bande ohne wesentliche Gestaltsänderung nach Rot verschoben. Die Teilbanden liegen bei 610, 640 und 670 mμ. Bei 520 liegt eine schwache Bande (Abb. 8, Kurve 6, Tabelle 2).

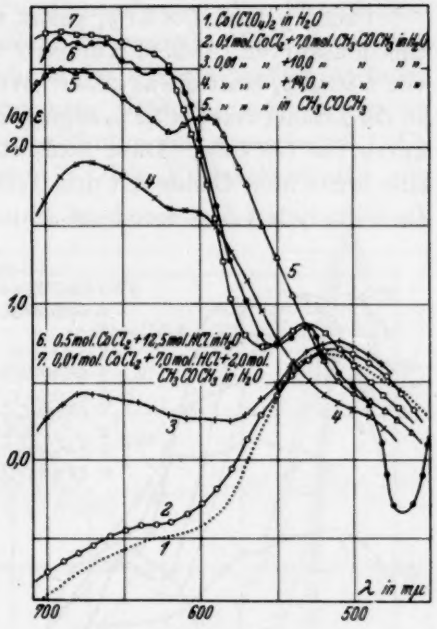

Abb. 6. Extinktionskurven.

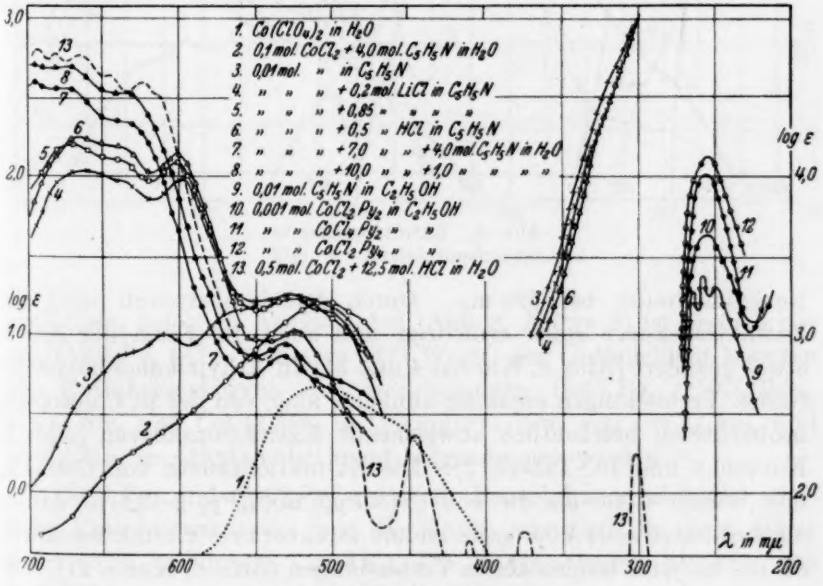

Abb. 7. Extinktionskurven.

$CoCl_2Py_2$ und $CoCl_2Py_4$ gelöst in $CHCl_3$ haben fast gleiche Extinktionskurven (Abb. 9, Kurven 2 und 3, Tabelle 2), nur die Kurve von $CoCl_2Py_4$ läuft etwas höher. Wird die äquivalente Pyridinmenge zu der Lösung von $CoCl_2Py_2$ zugegeben, so erhält man die Extinktionskurve von $CoCl_2Py_4$. Diese Extinktionskurven haben im Sichtbaren eine breite hohe Bande mit drei Teilbanden bei 580, 615 und 636 mμ. Im Ultraviolett liegt eine hohe schmale Bande bei 256 mμ, mit einem

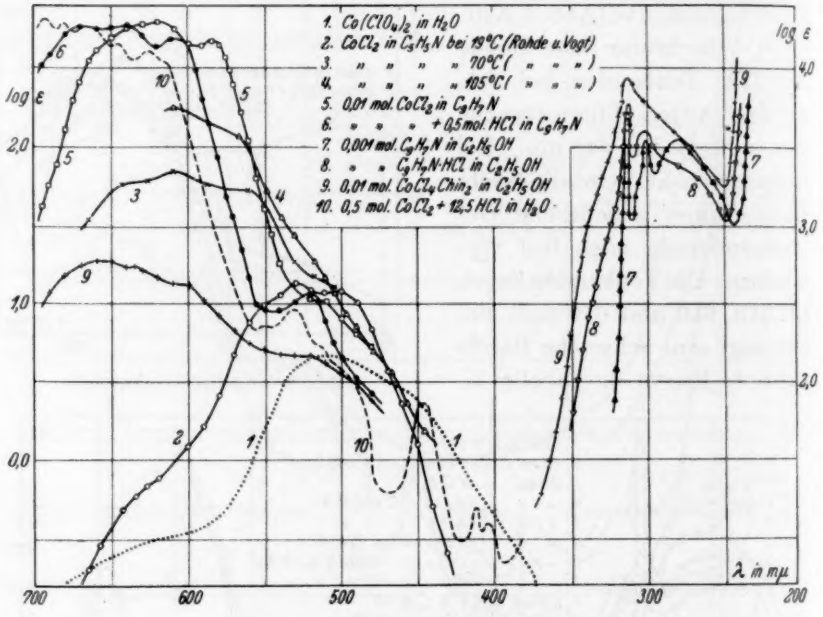

Abb. 8. Extinktionskurven.

Nebenmaximum bei 320 mμ. Durch Pyridinüberschuß wird die Extinktionskurve stark erniedrigt und auch die Form der Kurve etwas geändert (Abb. 9, Kurven 4 und 5). In Äthylalkohol haben die beiden Verbindungen einander ähnliche, aber von der in Chloroform beobachteten beträchtlich abweichende Extinktionskurven (Abb. 9, Kurven 9 und 10, Tabelle 2). Die Extinktionskurve von $CoCl_2Py_2$ liegt wieder tiefer als die von $CoCl_2Py_4 \cdot CoCl_4Py_2$ gelöst in Äthylalkohol hat wieder eine ganz anders strukturierte Extinktionskurve als die bis jetzt besprochenen Verbindungen (Abb. 9, Kurve 11). Die Maxima liegen bei 520, 580, 615, 636 und 256 mμ. Im Ultraviolett,

bei 256 mμ, bleibt die Lage der Pyridinbanden bei allen Extinktionskurven unverändert, nur die Bandenhöhe variiert. Wird die richtige Pyridinkonzentration beim Berechnen der ε-Werte benützt, so fallen die Pyridinbanden praktisch zusammen. $CoCl_2Py_4$ gelöst in Pyridin (Abb. 9, Kurve 6) gibt die Extinktionskurve von wasserfreiem $CoCl_2$ gelöst in Pyridin (Abb. 7, Kurve 3). Die Extinktionskurve von

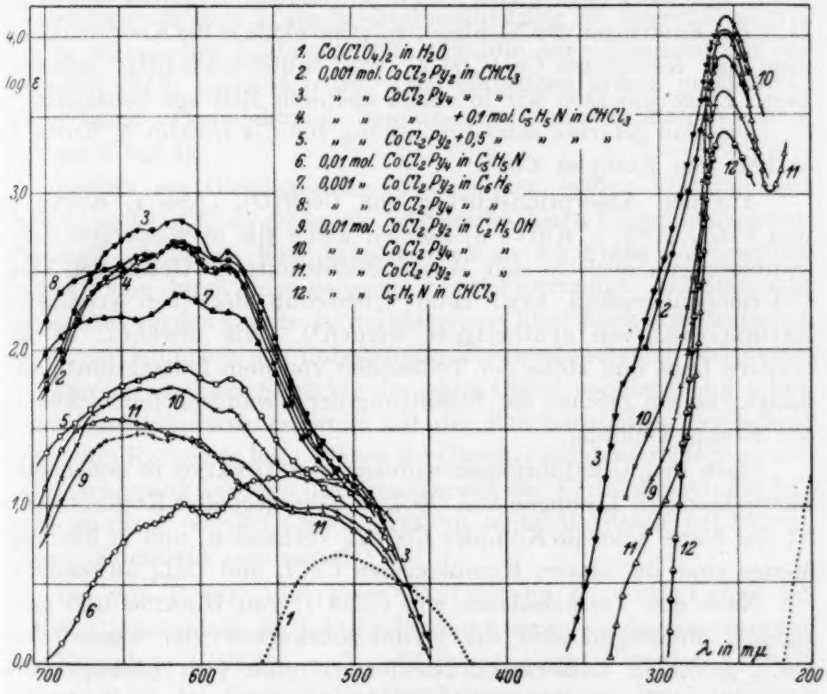

Abb. 9. Extinktionskurven.

$CoCl_4Chin_2$ gelöst in Äthylalkohol (Abb. 8, Kurve 9) ist ähnlich der von $CoCl_4Py_2$ (Abb. 9, Kurve 11). Wegen der Unlöslichkeit konnten die Extinktionskurven der Verbindungen $CoCl_4Py_2$, $CoCl_2Chin_4$, $CoCl_2Chin_2$ und $CoCl_4Chin_2$ in Chloroform bzw. von $CoCl_2Chin_2$ und $CoCl_2Chin_4$ in Äthylalkohol nicht aufgenommen werden.

$CoCl_2Py_2$ und $CoCl_2Py_4$ gelöst in Benzol haben einander ähnliche Extinktionskurven, nur die Kurve von $CoCl_2Py_2$ liegt etwas tiefer (Abb. 9, Kurven 7 und 8.) Die Maxima liegen bei 580, 615 und 650 mμ.

Zur Konstitution der Komplexe.

Die in verdünnten wässerigen Lösungen gemessene Extiktionskurve (Abb. 1, Kurve 1) von $Co(ClO_4)_2$ gehört dem $Co(H_2O)_6$-Ion zu[1]). Da die Extinktionskurven von roten $CoCl_2$-Lösungen von der Bezugskurve nur wenig abweichen, wird ohne nähere Begründung allgemein angenommen, daß die roten wässerigen oder nichtwässerigen Lösungen der Kobaltosalze einen gleich zusammengesetzten Komplex enthalten. D. h. das Eindringen der Nichtelektrolytmoleküle in die Koordinationszone des Komplexes $Co(H_2O)_xL_y$ wird unberücksichtigt gelassen. Diese Frage möchten wir in einem späteren Beitrage behandeln.

Die blau gefärbte salzsaure Lösung von $CoCl_2$ (Abb. 5, Kurve 5) enthält den Komplex $CoCl_4$[2]).

Aus den Absorptionskurven von $Co(H_2O)_6$ (Abb. 1, Kurve 1) und $CoCl_4$ (Abb. 5, Kurve 5) können weder die in wässerigen Salzsäurelösungen noch in den Wasser-Nichtelektrolyt-Gemischen ohne Chlorionenüberschuß bzw. beim Überschuß derselben erhaltenen Extinktionskurven synthetisiert werden[3]). Wie erwähnt, ist die relative Lage und Höhe der Teilbanden von dem Lösungsmittel abhängig, als ein Zeichen der Beteiligung der Lösungsmittelmoleküle in der Komplexbildung.

Nach den Überführungsmessungen von Dirking in den blauen nichtwässerigen Lösungen von $CoCl_2$ in überwiegender Konzentration ist der blaue neutrale Komplex $CoCl_2L_2$ vorhanden, und in kleinerer Menge sind die blauen Komplexionen $CoCl_4$ und CoL_4 anwesend[4]).

Nach den Versuchsdaten von Gróh[5]), von Dirking und nach eigenen Messungen sind die Extinktionskurven von wasserfreiem $CoCl_2$ gelöst in wasserfreien Nichtelektrolyten vom Lösungsmittel abhängig (Abb. 2 und 3, Kurve 6, Abb. 6 und 8, Kurve 5, Abb. 7,

[1]) G. Spacu und J. G. Murgulescu, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 62. H. Brintzinger und H. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 113. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. [2]) J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1927) 305; **162** (1927) 231. G. Spacu und J. G. Murgulescu, loc. cit. H. Dirking, loc. cit. Á. v. Kiss und M. Gerandás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. [3]) M. Richter, loc. cit. Um Raum zu sparen wurden die berechneten Kurven nicht wiedergegeben. [4]) In Acetonitril als Lösungsmittel konnte Dirking das Bestehen eines blauen Kations mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $Co(CH_3CN)_4$ nachweisen. Die Extintionskurve dieses Komplexes ist aber unbekannt. Es wandelt sich leicht in den roten Komplex $Co(CH_3CN)_6$ um. [5]) J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925) 305; **162** (1927) 231.

Kurve 3). Dies weist auf das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszone des Komplexes $CoCl_2L_2$ hin.

Bei Überschuß der Chlorionen in kleineren bzw. größeren Konzentrationen sind die Komplexe $CoCl_2$ bzw. $CoCl_4$ anwesend. Wird die Chlorionenkonzentration erhöht, so ändert sich die Extinktionskurve einer nichtwässerigen Lösung von $CoCl_2$ so lange, bis die Umwandlung $CoCl_2L_2 \rightarrow CoCl_4$ sich vollzogen hat[1]). Da die Struktur der Grenzkurve von dem Lösungsmittel unabhängig ist, folgert DIRKING, daß in organischen Lösungsmitteln (Pyridin ausgenommen) nur der Komplex $CoCl_4$ vorhanden ist. Dies bestätigen unsere in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol gewonnenen Versuchsdaten (Abb. 5, Kurven 2 bis 4).

Besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen $CoCl_2L_2$ und $CoCl_4$, so gehen die bei verschiedenen Chlorionenkonzentrationen erhaltenen Extinktionskurven an der Stelle von gleichen Extinktionen durch einen gemeinsamen Schnittpunkt. Da dies nicht beobachtet werden konnte, ist bei kleineren Chlorionenkonzentrationen ein dritter Komplex von unbekannter Zusammensetzung vorhanden.

Die verwischtere Struktur der ohne Chlorionenüberschuß erhaltenen Extinktionskurven weist auf die Polymerisierung der primär gebildeten Komplexe hin. Wegen der Gleichgewichtsverschiebung und Polymerisierung konnten die Grenzkurven der Verbindungen $CoCl_2L_2$ nicht ermittelt werden. Nach DIRKING sollte die Bande bei 592 mμ diesem Komplexe zukommen.

Die von ROHDE und VOGT[2]) in Pyridin bei $-45°$ C und bei $+105°$ C gemessenen Extinktionskurven können als die Grenzkurven der Komplexe $CoCl_2Py_4$ und $CoCl_2Py_2$ angesehen werden (Abb. 8, Kurven 2 bis 4). Beide Extinktionskurven weichen beträchtlich ab von der bei Zimmertemperatur gemessenen Extinktionskurve von $CoCl_2$ in Pyridin (Abb. 7, Kurve 3), weiterhin von der Kurve der Komplexe $CoCl_2Py_4$ und $CoCl_2Py_2$ in Chloroform bzw. Äthylalkohol (Abb. 9, Kurven 2 und 3 bzw. Kurven 9 und 10). Ein Zeichen dafür, daß in den genannten Lösungsmitteln neben $CoCl_2Py_4$ und $CoCl_2Py_2$ noch andere Komplexe vorhanden sind.

DIRKING hat bei $CoCl_2$ und $CoBr_2$ in Pyridin in Gegenwart von $LiCl$ und $LiBr$ andere Extinktionskurven erhalten als unter gleichen

[1]) H. DIRKING, loc. cit. M. RICHTER, loc. cit. [2]) J. ROHDE und E. VOGT, loc. cit.

Versuchsbedingungen in anderen organischen Lösungsmitteln. Dies bestätigen unsere in Gegenwart von *LiCl* und *HCl* im Pyridin bzw. Chinolin als Lösungsmittel ausgeführten Messungen (Abb. 7, Kurven 4 bis 6 bzw. Abb. 8, Kurve 6). Aus den Kurven von $Co(H_2O)_2$ und $CoCl_4$ (Abb. 1, Kurve 1 und Abb. 5, Kurve 5), weiterhin aus der Kurve von $CoCl_2Py_4$ (Abb. 9, Kurve 6) kann die Extinktionskurve von $CoCl_2$ gelöst in *HCl*-haltigem wasserfreiem Pyridin nicht aufgebaut werden. Der Verlauf der Kurven 4 bis 6 der Abb. 7 bei 700 mμ weist an das Bestehen eines anders zusammengesetzten Komplexes als $CoCl_4$ und $CoCl_2Py_2$ hin. Dieser sollte nach Dirking die Zusammensetzung $CoCl_3Py$ haben. Trifft diese Behauptung das Richtige, so sollte sich der Komplex $CoCl_3Py$ mit wachsender Chlorionenkonzentration in die Verbindung $CoCl_4$ umwandeln. Dies konnte nicht festgestellt werden. Nur eine ganz schwache Verschiebung der Bande nach langen Wellen ist zu beachten (Abb. 7, Kurven 4 und 5).

Da die Verbindungen $CoCl_4Py_2$ und $CoCl_4Chin_2$ bekannt sind[1]), halten wir die Formel $CoCl_4Py_2$ und $CoCl_4Chin_2$ für wahrscheinlicher. Die Annahme von Dirking steht mit der Ansicht in Zusammenhang, daß der Farbwechsel von Rot nach Blau verbunden ist mit der Änderung der Koordinationszahl von sechs auf vier. Bei unserer Annahme wird diese starre Einteilung fallen gelassen[2]).

Nach Dirking zeigt $CoCl_2Py_2$ in Chloroform keine Überführung, d. h. es liegt als neutrales Molekül vor. Die Ähnlichkeit der Extinktionskurven von $CoCl_2Py_2$ und $CoCl_2Py_4$ gelöst in Chloroform (Abb. 9, Kurven 2 und 3) bzw. in Benzol (Abb. 9, Kurven 7 und 8) weist an die teilweise Zersetzung der Komplexe hin. Die starke Abweichung dieser Extinktionskurven von den in alkoholischen bzw. pyridinischen Lösungen erhaltenen (Abb. 9, Kurven 9 und 10 bzw. 8) läßt vermuten, daß die Chloroform- bzw. Benzolmoleküle in die Koordinatenzone des Komplexes $CoCl_2L_2Py_2$ eindringen. Dafür spricht die Tatsache, daß die in Benzol bzw. Chloroform erhaltenen Extinktionskurven (Abb. 9, Kurven 7 und 8 bzw. 2 und 3) voneinander abweichen; weiterhin, daß man mit wachsender Pyridinkonzentration der pyridinischen Lösung ähnliche Extinktionskurven erhält (Abb. 9, Kurven 4 und 5 bzw. 6). Die bei wachsender Pyridinkonzentration erhaltenen Ex-

[1]) E. G. Percival und W. Wardlaw, J. chem. Soc. London **1929**, 1505. F. Reitzenstein, loc. cit. H. Grossmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904) 1253.

[2]) Á. v. Kiss, P. Csokán und M. Richter, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged **7** (1939) 119.

tinktionskurven haben wieder keinen gemeinsamen Schnittpunkt. Die Aufklärung dieser sehr interessanten Frage hindert die Unlöslichkeit der oben erwähnten Pyridin- und Chinolinkomplexe in Benzol und Chloroform.

Für den Einbau der Pyridin- bzw. Chinolinmoleküle in die Koordinationszone des Komplexes spricht auch die Änderung der selektiven Absorption von Pyridin und Chinolin in den Komplexen (Abb. 7, Kurven 9 bis 12 bzw. Abb. 8, Kurven 7 bis 9). So ist die Behauptung von BRODE[1]), Chinolin und Pyridin stünden in keiner direkten Verbindung mit dem Kobaltion, irrtümlich. Auch der Befund von BRODE, daß die chinolinischen und pyridinischen Lösungen von $CoCl_2$ eine beinahe gleiche Extinktionskurve geben, steht mit unseren Versuchsdaten im Widerspruch.

Bei den nach der Koordinationszahl vier aufgebauten Komplexen wird allgemein die Tetraederkonfiguration angenommen. Im Falle einer elektrostatischen bzw. einer Ion-Dipolbindung ist diese Anordnung stabiler als die plane Konfiguration. Für die plane Anordnung spricht andererseits das Bestehen von Isomeren[2]). Nach den röntgenographischen Untersuchungen von COX[3]) liegt bei trans $CoCl_2Py_2$ eine plane Konfiguration vor. Bei den Verbindungen $CoCl_2Py_2$ und $CoCl_2Chin_2$ bzw. $CoCl_4$ wäre der Lösungsmitteleinfluß leicht erklärbar, wenn die plane Anordnung schon besteht bzw. wenn sie durch die Einwirkung der Lösungsmittelmoleküle sich ausbilden könnte. Die Lösungsmittelmoleküle können an den zwei leeren Koordinationsstellen Platz nehmen und so an der Lichtabsorption des Komplexes beteiligt sein[4]).

An der Lichtabsorption der untersuchten Komplexe können die eigenen Elektronen des Kobaltions und die koordinativen Bindungselektronen beteiligt sein. Dazu kommt noch die selektive Absorption der Liganden. Die ähnliche Struktur der gemessenen Extinktionskurven weist darauf hin, daß die Elektronenanordnung bei allen untersuchten Komplexen gleich ist, weiterhin, daß ihre Extinktionskurven den gleichen Entstehungmechanismus haben. Die Strukturunterschiede der gemessenen Kurven verursacht die Lagen- und

[1]) W. R. BRODE, loc. cit. [2]) F. REITZENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. **11** (1894) 255. A. HANTZSCH, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1926) 273. B. MORTON, J. chem. Soc. London **1926**, 706. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **89** (1914) 128. [3]) E. G. COX und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1937**, 1556. [4]) Im Besitze eines reicheren Versuchsmaterials möchten wir auf diese Frage noch zurückkommen.

Höhenänderung der korrespondierenden Banden. In den Komplexen eingebaut behalten Pyridin und Chinolin ihre selektive Absorption. Die Deformation der Banden von Pyridin und Chinolin weist auf ihre direkte Verbindung mit dem Kobaltion hin. Die starke Erhöhung der Extinktion von $CoCl_2Py_2$ und $CoCl_2Py_4$ durch Chloroform bedeutet keine Konzentrationsänderung der Komplexe, sondern muß als Lösungsmitteleinfluß aufgefaßt werden, als Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. Aufspaltung der Terme.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fond für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), Institut für allgem. u. anorgan. Chemie der Universität.
Juni 1940.

Über die Viscositäten der Flüssigkeiten in homologen Reihen.

Von
R. Linke.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 40.)

Es werden für die verschiedenen homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe *n*-Paraffine, *n*-Alkylbenzole, *n*-Alkylcyclohexane, *n*-Alkylcyclopentane und 1-*n*-Alkylcyclopentene die *A*- und *B*-Werte der Gleichung $\log \nu = B/4{\cdot}57\,T + A$ berechnet. Die Darstellung der Konstanten in Abhängigkeit von der Gesamtkohlenstoffzahl gelingt für jede homologe Reihe in Form einer Geraden.

Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität eines flüssigen nicht assoziierenden reinen Stoffes läßt sich bekanntlich durch die ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung[1]) ausdrücken, die sowohl für die dynamische Viscosität η in $gcm^{-1}sec^{-1}$ wie für die kinematische Viscosität ν in cm^2sec^{-1} gilt[2]).

$$\log \eta = A_1 + B_1/2{\cdot}03 \cdot RT$$
$$\log \nu = A + B/2{\cdot}03 \cdot RT.$$

In diesen Gleichungen bedeutet B (B_1) eine Aktivierungswärme und A (A_1) entspricht dem Logarithmus der Viscosität bei unendlich hoher Temperatur.

Berechnet man in den homologen Reihen der *n*-Paraffine, *n*-Alkylbenzole, *n*-Alkylcyclopentane, 1-*n*-Alkylcyclopentene-1 und der *n*-Alkylcyclohexane die Größen A und B für die Stoffe, für die Viscositätsdaten vorliegen, so gelangt man bei Verwendung der kinematischen in Stokes gemessenen Viscosität zu folgenden Werten.

Tabelle 1. *A*- und *B*-Werte für die *n*-Paraffine[2]).

Stoff	$A_{beob.} + 4$	$A_{ber.} + 4$	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$
n-Pentan	0·5752	0·6155	1332	1300
n-Hexan	0·5670	0·5640	1500	1508
n-Heptan	0·5328	0·5125	1670	1717
n-Octan	0·4713	0·4610	1890	1926
n-Nonan	0·4116	0·4095	2120	2133
n-Decan	0·3579	0·3580	2330	2341
n-Undecan	0·2923	0·3065	2550	2569

[1]) J. DE GUZMAN, Ann. de la Sociedad Española de Fisica y Química **11**, (1913) 353. C. DRUCKER, Z. physik. Chem. **92** (1918) 287. E. N. DA ANDRADE, Nature **125** (1930) 309. S. E. SHEPPARD, Nature **125** (1930) 489. [2]) M. SOUDERS jr., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1252.

Tabelle 2.

A- und *B*-Werte für die *n*-Alkylbenzole[1]).

Stoff	$A_{beob.}+4$	$A_{ber.}+4$	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$
Benzol	0·8603	—	2620	—
Toluol	0·1206	—	2220	—
Äthylbenzol	0·3711	0·4342	2060	2037
n-Propylbenzol	0·3802	0·3537	2170	2250
n-Butylbenzol	0·5599	0·2750	2045	2463
n-Amylbenzol	0·2041	0·1963	2650	2676
n-Hexylbenzol	0·7853−1	0·1176	2880	2889
n-Heptylbenzol	0·8500−1	0·0389	3420	3102
n-Octylbenzol	0·2504−1	0·9602−1	2940	3315
n-Dodecylbenzol	0·7202−1	0·6453−1	4160	4167
n-Tetradecylbenzol	0·3892−1	0·4880−1	4790	4594
n-Hexadecylbenzol	0·5798−1	0·3306−1	4680	5019

Tabelle 3.

A- und *B*-Werte für die *n*-Alkylcyclopentane[2]).

Stoff	$A_{beob.}+4$	$A_{ber.}+4$	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$
n-Octylcyclopentan	0·4200	0·4588	2690	2730
n-Decylcyclopentan	0·2810	0·3240	3110	3098
n-Dodecylcyclopentan	0·2695	0·1892	3320	3470
n-Tetradecylcyclopentan	0·1492	0·0544	3660	3842
n-Hexadecylcyclopentan	0·8698−1	0·9196−1	4270	4214
n-Octadecylcyclopentan	0·7597−1	0·7848−1	4570	4586

Tabelle 4[2]).

A- und *B*-Werte für die 1-*n*-Alkylcyclopentene-1.

Stoff	$A_{beob.}+4$	$A_{ber.}+4$	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$
1-*n*-Octylcyclopenten-1	0·3892	0·4288	2690	2730
1-*n*-Decylcyclopenten-1	0·2504	0·2940	3110	3098
1-*n*-Dodecylcyclopenten-1	0·2405	0·1592	3320	3470
1-*n*-Tetradecylcyclopenten-1	0·2139	0·0244	3660	3842
1-*n*-Hexadecylcyclopenten-1	0·8401−1	0·8896−1	4270	4214
1-*n*-Octadecylcyclopenten-1	0·7300−1	0·7548−1	4570	4568

[1]) A. W. Schmidt, G. Hopp und V. Schoeller, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 1893. [2]) A. W. Schmidt und A. Gemassmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 359.

Tabelle 5[1]). *A*- und *B*-Werte für die *n*-Alkylcyclohexane.

Stoff	$A_{beob.}+4$	$A_{ber.}+4$	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$
n-Butylcyclohexan	0·4857	0·4350	2235	2200
n-Dodecylcyclohexan	0·6503−1	0·7278−1	3860	4200
n-Tetradecylcyclohexan	0·6160−1	0·5510−1	4680	4700
n-Hexadecylcyclohexan	0·3541−1	0·3742−1	5230	5200

Wie man aus den Tabellen ersieht, nehmen die *B*-Werte in den homologen Reihen zu, und zwar linear mit wachsender Länge der Alkylgruppen. Eine Ausnahme bilden die Alkylbenzole, bei denen bis zum Äthylbenzol ein Abfall eintritt, worauf die Werte wieder ansteigen. Die *A*-Werte fallen in den homologen Reihen.

Die Gleichungen dieser für die *B*-Werte resultierenden Geraden lauten, wenn man unter *C* die Gesamtkohlenstoffzahl des Kohlenwasserstoffes versteht, folgendermaßen.

Tabelle 6.

Stoffklasse	*B*
n-Paraffine	$208{\cdot}3 \cdot C + 258{\cdot}5$
n-Alkylbenzole	$213 \cdot C + 330$
n-Alkylcyclopentane	$186 \cdot C + 308$
1-*n*-Alkylcyclopentene-1	$186 \cdot C + 308$
n-Alkylcyclohexane	$250 \cdot C - 300$

Die mit diesen Gleichungen berechneten *B*-Werte sind in den Tabellen 1 bis 5 unter $B_{ber.}$ angeführt. Die Abweichungen betragen im Höchstfall etwa 10%, im allgemeinen aber nicht mehr als 1 bis 3%. Bemerkenswert erscheint, daß die *n*-Alkylcyclopentane und die 1-*n*-Alkylcyclopentene-1 trotz der verschiedenen Konfiguration des substituierten Ringes derselben Formel gehorchen. Es erscheint auf Grund dieser Formeln möglich, über die Viscositäten der verschiedenen Stoffklassen folgendes auszusagen. Wie aus den nicht sehr großen Unterschieden der Neigungskonstanten, die alle etwa 200 betragen, hervorgeht, scheint sich in ihnen der Einfluß der Kette auf die Größe der Aktivierungswärme auszudrücken. Das konstante Glied scheint dem Einfluß des substituierten Restes bzw. der Konstitution zu entsprechen. Wie aus den Formeln ersichtlich ist, nimmt die Konstante bei hohen *C*-Zahlen mehr und mehr die Bedeutung

[1]) Noch nicht veröffentlichte Daten des Institutes.

einer Korrektionsgröße an, so daß sich auch hierin die bekannte Tatsache zeigt, daß die Eigenschaften der alkylsubstituierten Substanzen sich bei Vergrößerung des Alkyles immer ähnlicher werden. Im vorliegenden Falle würde das bedeuten, daß die Wechselwirkungskräfte durch die Kettenlänge des Alkyls bestimmt werden und proportional der Länge ansteigen, während der Einfluß des substituierten Restes innerhalb der homologen Reihe konstant bleibt. Zur Klärung dieser Frage wurden die Alkylmercaptane und Alkylthiole-2 herangezogen. Die Messungen der Fluiditäten dieser Stoffe wurden von BINGHAM und FORNWALT[1]) ausgeführt. Wenn auch die Werte in reziproken $gcm^{-1}sec^{-1}$ statt in cm^2sec^{-1} vorliegen, so ist doch das Wesentliche aus ihnen zu ersehen. Die nach der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung gewonnenen B_1-Werte enthalten die folgenden Tabellen.

Tabelle 7. B_1-Werte der Alkylmercaptane

Stoff	$B_{1\,\text{beob.}}$	$B_{1\,\text{ber.}}$
Äthylmercaptan	1490	1520
n-Propylmercaptan	1735	1717
n-Butylmercaptan	1930	1914
n-Amylmercaptan	2115	2111
n-Hexylmercaptan	2265	2308
n-Heptylmercaptan	2530	2505
n-Octylmercaptan	2700	2702
n-Nonylmercaptan	2925	2899

Tabelle 8. B_1-Werte der Alkylthiole-2.

Stoff	$B_{1\,\text{beob.}}$	$B_{1\,\text{ber.}}$
Propanthiol 2	2040	1539
Pentanthiol-2	1965	1965
Hexanthiol-2	2185	2178
Heptanthiol-2	2380	2391
Octanthiol-2	2600	2604
Nonanthiol-2	2920	2817

Hieraus ergeben sich für die B_1-Werte die Gleichungen

$$\text{Alkylmercaptane} \quad B_1 = 197 \cdot C + 1126$$
$$\text{Alkylthiole-2} \quad B_1 = 213 \cdot C + 900.$$

Die mit diesen Gleichungen berechneten B_1-Werte sind in den Tabellen unter $B_{1\,\text{ber.}}$ angegeben.

Mit Ausnahme des Propanthiols-2 werden die Werte durch die

[1]) BINGHAM und FORNWALT, Physic. Rev. **36** (1930) 384.

Gleichungen gut wiedergegeben. Auch hier zeigt sich der Einfluß der paraffinischen Kette und von ihm gesondert der Einfluß des Substituenten, so daß hierin ein Beweis für die obengenannte Ansicht zu erblicken ist. Bemerkenswert ist, daß sich die Neigungskonstanten der B_1-Werte für die Mercaptane und Thiole-2 nur wenig unterscheiden. Man kann vielleicht hierin eine Einwirkung der Stellung des Substituenten auf die Alkylgruppe sehen, so daß der Substituent einerseits einen Einfluß auf die Höhe des konstanten Gliedes und andererseits auf den Wert der Neigungskonstanten ausübt. Daß die Verhältnisse sehr wahrscheinlich in dieser Richtung zu deuten sind, scheint aus dem Versagen der Gleichungen bei den niedrigen Gliedern der homologen Reihen, die stark polarisierbare oder polarisierende Gruppen enthalten, wie der Alkylbenzole und Alkylthiole, hervorzugehen.

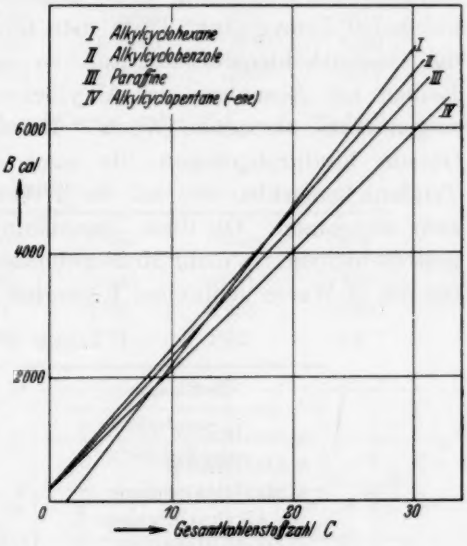

Abb. 1. Vergleich der B-Werte der homologen Reihen.

Aus den Gleichungen für die B-Werte der Kohlenwasserstoffe geht folgendes hervor. Abgesehen von der Größe des Absolutwertes der Viscosität, der noch von dem Wert für A abhängt, läßt sich für das Viscositäts-Temperaturverhalten der verschiedenen Stoffklassen eine Aussage gewinnen. Trägt man, wie in der obenstehenden Abb. 1, die B-Werte der einzelnen homologen Reihen gegen die Kohlenstoffzahl auf, so erkennt man, daß die n-Alkylcyclopentane und 1-n-Alkylcyclopentene-1 das beste Viscositäts-Temperaturverhalten besitzen, da ihre B-Werte immer niedriger liegen als die der anderen Kohlenwasserstoffe, wenn man von dem besseren Verhalten der Alkylcyclohexane bis zu $C \sim 9$ absieht.

So sind für $C = 30$ die B-Werte für die verschiedenen Reihen n-Alkylcyclopentane 5900, 1-n-Alkylcyclopentene-1 5900, n-Paraffine 6500, n-Alkylbenzole 6700 und n-Alkylcyclohexane 7200.

Es erhebt sich nun die Frage nach der absoluten Höhe der Viscosität, die von den Größen A und B abhängt. Beide Größen sind in der Weise gewonnen worden, daß durch die mit Hilfe der ANDEADE-SHEPPARD-Gleichung dargestellten Meßergebnisse die ihnen am besten genügende Gerade gezogen wurde. Bei der großen Extrapolation auf $1/T=0$ sind die A-Werte mit einer prozentisch großen Ungenauigkeit behaftet. Wie schon bemerkt, nehmen die A-Werte mit steigendem Molgewicht innerhalb einer homologen Reihe ab. Ihre physikalische Bedeutung ist der Logarithmus der Viscosität bei unendlich hoher Temperatur. Trägt man nun die A-Werte ebenfalls gegen die Gesamtkohlenstoffzahl auf, so resultieren für die homologen Reihen mit Ausnahme der Alkylbenzole Gerade. Die Alkylbenzole zeigen stark streuende Werte. Durch diese wurde ebenfalls eine Gerade hindurchgezogen, da auch hier trotz der Streuung die Tendenz bemerkbar ist, daß die A-Werte mit steigender Kohlenstoffzahl abnehmen. Ob diese Darstellung berechtigt ist, muß dahingestellt bleiben, bis mehr Meßergebnisse vorhanden sind. Die Geraden für die A-Werte gehorchen folgenden Gleichungen.

Tabelle 9.

Stoffklasse	A
n-Paraffine	$-0{\cdot}0515 \cdot C - 3{\cdot}127$
n-Alkylbenzole	$-0{\cdot}0787 \cdot C - 2{\cdot}938$
n-Alkylcyclopentane	$-0{\cdot}0674 \cdot C - 2{\cdot}665$
1-n-Alkylcyclopentene-1	$-0{\cdot}0674 \cdot C - 2{\cdot}695$
n-Alkylcyclohexane	$-0{\cdot}0884 \cdot C - 2{\cdot}681$

Auch hier könnte man den Einfluß des substituierten Restes auf die Neigungskonstanten und auf das konstante Glied wie bei dem B-Werte diskutieren, es soll jedoch hiervon Abstand genommen werden, da die Alkylbenzole zu stark streuende Werte aufweisen. Die mit diesen Gleichungen berechneten A-Werte sind in den Tabellen 1 bis 5 unter $A_{\text{ber.}}$ aufgeführt. Die Abweichungen von den aus den gemessenen Viscositäten erhaltenen Werten sind je nach der homologen Reihe klein, z. B. bei den n-Paraffinen oder groß wie bei den n-Alkylbenzolen. Zur Abschätzung der Fehler, die bei Verwendung der aus den Formeln gewonnenen A- und B-Werte zu erwarten sind, wird folgender Weg eingeschlagen. Es werden die Viscositäten von verschiedenen Substanzen berechnet, bei denen die A- und B-Werte, die aus den Gleichungen berechnet worden sind, gut mit den beobachteten über-

einstimmen, wo die B-Werte gut übereinstimmen und die A-Werte große Unterschiede zeigen und wo beide Werte von den beobachteten verschieden sind. Die Substanzen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Der Fall, daß die A-Werte gut übereinstimmen, dagegen die B-Werte große Unterschiede zeigen, tritt in dem Beobachtungsmaterial nicht auf.

Tabelle 10.

	$A_{\text{beob.}}+5$	$A_{\text{ber.}}+5$	$B_{\text{beob.}}$	$B_{\text{ber.}}$
n-Amylbenzol	1·2041	1·1963	2650	2676
n-Hexylbenzol	0·7853	0·1176	2880	2889
n-Octylbenzol	0·2504	0·9602	2940	3315

Die Gegenüberstellung der Werte zeigt folgende Tabelle (ν in Centistokes).

Tabelle 11.

	$20°_{\text{beob.}}$	$20°_{\text{ber.}}$	$70°_{\text{beob.}}$	$70°_{\text{ber.}}$
n-Amylbenzol	1·547	1·554	0·811	0·797
n-Hexylbenzol	1·91	1·88	0·955	0·913
n-Octylbenzol	2·93	2·71	1·32	1·19

Die beobachteten Werte sind der erwähnten Arbeit von A. W. Schmidt, G. Hopp und V. Schoeller entnommen. Wie man aus der Tabelle sieht, sind die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten nicht groß und betragen im ungünstigsten Falle 10%.

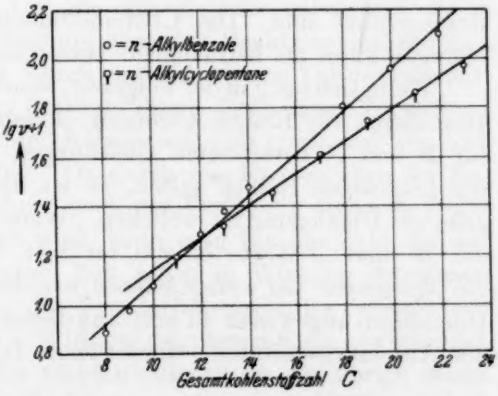

Abb. 2. Die Viscositäten homologer Reihen bei konstanter Temperatur.

Ein vielleicht noch besseres Kriterium für die Richtigkeit der angestellten Überlegungen bietet sich in folgendem. Wenn die Darstellung der A- und B-Werte in Abhängigkeit der C-Zahl so, wie sie bisher vorgenommen worden ist, der Wirklichkeit entspricht, so müßten sich die log ν-Werte ebenfalls als lineare Funktion der C-Zahl

darstellen lassen. In der Abb. 2 (S. 233) ist dieses für die *n*-Alkylbenzole und *n*-Alkylcyclopentane geschehen. Es wurden für die ersteren Stoffe die Werte bei 20° C und für die letzteren die Werte bei 40° C zugrunde gelegt, da für diese Temperaturen die Messungen bei allen Substanzen der homologen Reihe vorliegen. Wie man sieht, ergeben sich tatsächlich Gerade.

Die Gleichungen für diese Geraden lauten, wenn man die den Meßpunkten am besten genügende Gerade hindurchlegt, für die *n*-Alkylbenzole $\log \nu_{20^\circ C} = 0{\cdot}0864\,C - 0{\cdot}779$, für die *n*-Alkylcyclopentane $\log \nu_{40^\circ C} = 0{\cdot}065\,C - 0{\cdot}515$. Diese Gleichungen lassen sich aus den Formeln für die *A*- und *B*-Werte in folgender Weise erhalten:

n-Alkylbenzole	*n*-Alkylcyclopentane
$\log \nu = A + B/4{\cdot}57\,T$	$A = -0{\cdot}0674 \cdot C - 2{\cdot}665 + 2$
$A = -0{\cdot}0787\,C - 2{\cdot}938 + 2$	$B = 186 \cdot C + 308$
$B = 213 \cdot C + 330$	$\log \nu_{40^\circ C} = 0{\cdot}063\,C - 0{\cdot}449$
$\log \nu_{20^\circ C} = 0{\cdot}0803\,C - 0{\cdot}692$	

Die Berechnung führt zu folgenden Gleichungen: *n*-Alkylbenzole $\log \nu_{20^\circ C} = 0{\cdot}0803\,C - 0{\cdot}692$, *n*-Alkylcyclopentane $\log \nu_{40^\circ C} = 0{\cdot}063\,C - 0{\cdot}449$. Hiebei ist zu berücksichtigen, daß die Gleichungen für die *A*-Werte um 2 zu erhöhen sind, da die Gleichungen für Centistokes durchgeführt sind. Die Übereinstimmung der verschiedenen Gleichungen kann als befriedigend bezeichnet werden.

Wenn sich auch in der Folgezeit, wenn noch Messungen an höheren Homologen der Reihen vorliegen, herausstellen sollte, daß die oben für *B* und *A* berechneten Gleichungen nur für die Anfangsglieder der homologen Reihen gelten, so ist doch ein Vorteil in der dargelegten Überlegung zu erblicken. Wenn nämlich der Kurvenverlauf der *B*- und *A*-Werte einmal festliegt, kann man, ohne noch auf die Messungen der verschiedenen eventuell noch nicht vorliegenden Homologen angewiesen zu sein, aus diesen Kurven die zur Berechnung der Absolutviscositäten erforderlichen Daten entnehmen.

München, Institut für chemische Technologie der T. H.

Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper[1]).

2. Die Zeitumsatzformeln für ein Pulver aus kugelförmigen Teilchen.

Von

Kurt L. Mampel.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 40.)

Die in einer früheren Arbeit entwickelte Methode wird dazu benützt, die Zeitumsatzformeln für ein Pulver aus lauter gleich großen Kugeln zu berechnen. Auf diesem Wege ergeben sich drei verschiedene Integralformeln, die in drei aneinanderstoßenden Zeitintervallen gelten und die an den Intervallgrenzen stetig und mit stetiger Tangente ineinander übergehen. Aus diesen Formeln lassen sich verschiedene Näherungsformeln herleiten: 1. Für die Induktionsperiode gilt ein t^4-Gesetz. 2. Für kleine Radien gilt die Beziehung: $x=1-ce^{-kt}$. 3. Für große Radien gilt die Beziehung: $kt/R=1-\sqrt[3]{1-x}$. Außerdem zeigt sich die Umsatzgeschwindigkeit abhängig von der Teilchengröße, und zwar derart, daß die maximale Umsatzgeschwindigkeit bei gewissen mittleren Radien liegt. Für größere und auch für kleinere Radien ergibt sich eine kleinere Umsatzgeschwindigkeit.

In einer früheren Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, eine einfache Vorstellung über den Reaktionsmechanismus heterogener Reaktionen mit verschwindend kleinen Diffusionswiderständen mathematisch streng durchzuführen. Nach dieser Vorstellung setzt die Reaktion an einzelnen Keimen ein und greift erst von hier aus auf die ganze Masse über. Da durch das Fortschreiten der Reaktion die für die Keimbildung noch zur Verfügung stehende Oberfläche fortlaufend verkleinert wird, kann man für die Zahl der auf dieser bis zu einer bestimmten Zeit schon in Wirkung getretenen Keime ein Gesetz annehmen, das dem Zerfallsgesetz der radioaktiven Stoffe analog ist. Von einem in Wirkung getretenen Keim aus schreitet die Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit in die übrige Masse hinein fort. Dies war die Vorstellung. Sie wurde mathematisch durchgeführt am Beispiel der unendlich ausgedehnten Ebene. Nun soll die entwickelte Methode übertragen werden auf räumliche Fragen.

Es sei eine unendliche Menge gleichgroßer Kugeln vom Radius r gegeben. Auf der Oberfläche dieser Kugeln und nur auf ihr bilden sich die Keime. Von jedem Keim aus frißt sich die Reaktion in

[1]) D 16.

Gestalt von Kugelkalotten in die Kugel hinein. Es soll der prozentuale Umsatz für irgendeinen Zeitpunkt ermittelt werden.

Diese räumliche Frage läßt sich sehr einfach auf eine solche für Oberflächenumsätze zurückführen. Man denke sich nämlich jede Kugel in konzentrische Kugelschichten zerlegt. Wenn es dann gelingt, die Umsätze der einzelnen Schichten zu einem gegebenen Zeitpunkt zu bestimmen, so läßt sich auch der Gesamtumsatz einfach durch Integration über die Schichtumsätze ermitteln.

Es gelingt nun tatsächlich, die Schichtumsätze zu erhalten durch ein Verfahren, das demjenigen in der Ebene genau nachgebildet ist. Jede Elementarreaktionszone, die von einem einzigen Keim ausgewachsen ist, schneidet aus einer Schichtfläche eine Kugelkreisscheibe aus. Das Zersetzungsbild einer Schichtfläche kann man sich dann wieder auf die Art entstanden denken, daß auf die unendlich vielen Schichtkugeln mit gleichen Radien eine passende Anzahl von Kugelkreisscheibchen mit passenden sphärischen Radien geworfen werden.

In Analogie zum Zerfallsgesetz der radioaktiven Stoffe soll die Zahl der im Zeitelement ds in Wirkung tretenden Keime gegeben sein durch:

$$dN_s = k_1 N_0 (1-x) ds. \tag{1}$$

Es bedeuteten:

x den Bruchteil der zur Zeit s schon zersetzten Fläche,

N_s die mittlere Anzahl der auf der Einheitsfläche bis zur Zeit s schon in Wirkung getretenen Keime,

N_0 die mittlere Anzahl der auf der Einheitsfläche schon vor Eintritt der Reaktion für die Keimbildung vorgebildeten Stellen,

k_1 die Keimbildungskonstante.

Läßt man nun das Zersetzungsbild der Schichtflächen tatsächlich durch Werfen der Kugelkreisscheibchen und nicht durch das natürliche Wachstum entstehen, so ist die durch den Ausdruck (1) angegebene Keimzahl wieder zu gering, weil eben wieder kleinere Kreisscheibchen ganz innerhalb größerer fallen können. Um diesen Fehler auszuschalten, werden genau die gleichen Überlegungen wie früher angestellt. Als richtige Kreisscheibchenzahl ergibt sich wieder:

$$dN_s = k_1 N_0 ds. \tag{2}$$

Von dieser Keimzahl — lies: Zahl der Mittelpunkte von Kreisscheibchen — wird dann der Bruchteil $(1-x)$ in die noch unzersetzte

Fläche fallen, was als wirksame Keimzahl den geforderten Ausdruck (1) ergibt.

Ebenso kann man die Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes einer Schichtfläche durch die Kreisscheibchen wieder als Maß für den Bruchteil der nicht überdeckten Fläche annehmen. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich dann wieder wie früher auf dem Wege über die NEWTONsche und POISSONsche Formel zu:

$$w = e^{-k_1 N_0 \int_0^t f(t,s)\,ds}. \tag{3}$$

Dabei bedeuten:

s die Entstehungszeit eines Keimes,

t die Beobachtungszeit,

$f(t, s)$ die von einem einzelnen, im Zeitpunkt s entstandenen Keim bis zur Zeit t schon überwachsene Fläche,

k_2 die konstante Wachstumsgeschwindigkeit.

In der Ebene war $f(t, s)$ einfach gegeben zu: $\pi k_2^2 (t-s)^2$. Für die Kugeloberfläche und die Schichtflächen wird das $f(t, s)$ unter Umständen ein anderes und muß deshalb jeweils neu bestimmt werden.

Für das von einem zur Zeit s entstandenen Keim auf der Kugeloberfläche zur Zeit t schon überwachsene sphärische Kreisscheibchen gilt die Formel:

$$f(t,s) = k_2^2 \pi (t-s)^2.$$

Demnach gilt für die vom Einzelkeim nach der Wachstumszeit $(t-s)$ überdeckte Fläche auf der Kugel zunächst noch dieselbe Formel wie auf der Ebene. Also wird auch die Flächenumsatzformel dieselbe bleiben, solange noch kein Keim die gesamte Kugeloberfläche überwachsen hat.

Von einem gewissen Zeitpunkt an können die von einem Keim auswachsenden Scheibchen nicht mehr größer werden, weil sie bereits die ganze Kugeloberfläche überwachsen haben. Es sei: $t > 2R/k_2$, dann werden alle Keime, die im Zeitintervall $\bar{t} = 0$ bis $\bar{t} = t - 2R/k_2$ entstanden sind, bereits die gesamte Kugeloberfläche überwachsen haben, also ein Scheibchen der Fläche $4R^2\pi$ überdecken. Nur für Keime, die im Zeitintervall $\bar{t} = t - 2R/k_2$ bis $\bar{t} = t$ entstanden sind, wird das überdeckte Scheibchen noch durch die ursprüngliche Formel gegeben. Es wird also die Wahrscheinlichkeit des Nichtüberdecktseins eines Punktes der Kugeloberfläche gegeben durch die Formel:

$$w = e^{-\int_0^{t-(2R/k_2)} 4R^2\pi k_1 N_0 ds - \int_{t-(2R/k_2)}^{t} k_1 N_0 k_2^2 \pi (t-s)^2 ds} = e^{-4k_1 N_0 R^2 \pi t + (16/3)(k_1 N_0/k_2) R^3 \pi}. \tag{4}$$

Es gelten also für den relativen Flächenumsatz der Kugeloberfläche zwei Formeln in verschiedenen Zeitabschnitten:

$$x_0 = 1 - e^{-k_1 N_0 k_2^2 \pi (t^3/3)}. \quad \text{Für: } 0 \leqq t \leqq \frac{2R}{k_2}. \tag{5a}$$

$$x_0 = 1 - e^{-4R^2 k_1 N_0 \pi t + (16/3)(k_1 N_0/k_2) R^3 \pi}. \quad \text{Für: } \frac{2R}{k_2} \leqq t. \tag{5b}$$

Für diese Funktionen muß gefordert werden, daß sie an der gemeinsamen Intervallgrenze gleichen Funktionswert und gleiche Tangente haben. Beides trifft zu, wovon man sich leicht überzeugt.

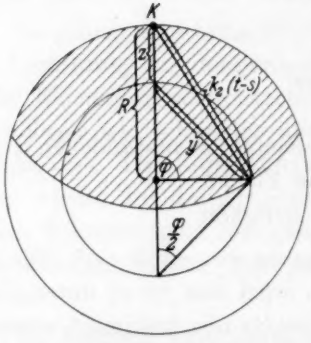

Abb. 1. Querschnitt durch eine sich umsetzende Kugel. In K ist zur Zeit s ein Keim entstanden. Der Querschnitt der von K bis zur Zeit t ausgewachsenen Zersetzungskugel ist schraffiert. Nach dem Oberflächenstück des innerhalb der Zersetzungskugel liegenden Teiles der miteingezeichneten Schichtkugel in der Tiefe z wird gefragt. Es ist gegeben durch $y^2\pi$. Es gilt also eine Beziehung herzustellen zwischen: $R, z, k_2(t-s)$ u. y.

Der relative Flächenumsatz auf einer der konzentrischen Kugelschichten ergibt sich ganz ähnlich. Als Keimbildung auf einer Schichtkugel wird die Berührung einer von einem Keim ausgewachsenen Kugel mit dieser Schichtkugel erklärt. Dabei muß man aber bezüglich der Keimdichte eine gewisse Vorsicht walten lassen. Die beiden Keimdichten auf der Kugeloberfläche und der Schichtfläche in der Tiefe z verhalten sich nämlich umgekehrt wie die beiden Kugelflächen, also:

$$N_0 : N_s = (R-z)^2 : R^2.$$

Um das $f(t, s)$ für eine Schichtkugel zu finden, muß man eine Beziehung zwischen der von einer wachsenden Kugel aus der festen Schichtkugel herausgeschnittenen sphärischen Kreisscheibe und der Wachstumszeit herstellen. Dies gelingt mit der beistehenden Abb. 1, aus der man auch die einzelnen Bezeichnungen entnehmen möge. Es wird:

$$\cos\varphi = \frac{R^2 + (R-z)^2 - k_2^2(t-s)^2}{2R(R-z)},$$

$$y = 4(R-z)^2 \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right),$$

$$\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{1-\cos\varphi}{2}.$$

Also:

$$y^2 = \frac{R-z}{R}(k_2^2(t-s)^2 - z^2).$$

Die Größe eines von einem zur Zeit s entstandenen Keime überwachsenen Scheibchens auf der Schichtkugel in der Tiefe z ist gegeben durch $y^2\pi$. Daraus ergibt sich nun der Bruchteil der noch nicht überdeckten Fläche zu:

$$x_s = 1 - e^{-\frac{R}{R-z}\left(k_1 N_0 k_2^2 \pi \frac{t^3}{3} - k_1 N_0 \pi z^2 t + \frac{2}{3}\pi z^3 \frac{k_1 N_0}{k_2}\right)}. \tag{6a}$$

$$\text{Für: } 0 \leqq t \leqq \frac{2R-z}{k_2}.$$

Wie bei der Kugeloberfläche selbst wird auch bei einer Schichtfläche in bestimmter Tiefe von einem bestimmten Zeitpunkt an ein herausgegriffenes Scheibchen nicht mehr weiterwachsen können, weil bereits die ganze Schichtfläche überdeckt ist. Man wird also wieder für spätere Zeitabschnitte eine zweite Umsatzformel für die Schichtfläche erhalten.

$$x_s = 1 - e^{-4k_1 N_0 \pi R^2 t + \frac{4}{3}\frac{k_1 N_0}{k_2} R(4R^2 - 2Rz + z^2)\pi}. \tag{6b}$$

$$\text{Für: } \frac{2R-z}{k_2} \leqq t.$$

Auch hier wieder erfüllen die beiden Funktionen die Forderung, daß sie an der gemeinsamen Intervallgrenze gleichen Funktionswert und gleiche Tangente haben.

Um den relativen Raumumsatz der Kugeln zu erhalten, wird über die mit ihren relativen Flächenumsätzen als Gewichten multiplizierten Schichtflächen integriert. Diese Gewichte der Schichtflächen sind dann natürlich mit der Zeit veränderlich. Man erhält schließlich für verschiedene Zeitabschnitte verschiedene Formeln.

$$x = \frac{3}{4R^3\pi}\int_0^{k_2 t} 4\pi(R-z)^2 (I)\,dz. \quad \text{Für: } 0 \leqq t \leqq \frac{R}{k_2}. \tag{7a}$$

$$x = \frac{3}{4R^3\pi}\left(\int_0^{2R-k_2 t} 4\pi(R-z)^2 (I)\,dz + \int_{2R-k_2 t}^{R} 4\pi(R-z)^2 (II)\,dz\right). \tag{7b}$$

$$\text{Für: } \frac{R}{k_2} \leqq t \leqq \frac{2R}{k_2}.$$

$$x = \frac{3}{4R^3\pi}\int_0^{R} 4\pi(R-z)^2 (II)\,dz. \quad \text{Für: } \frac{2R}{k_2} \leqq t. \tag{7c}$$

Dabei bedeuten (I) das x_z von Formel (6a), (II) das x_s von Formel (6b).

Auch diese Umsatzformeln erfüllen die Forderung, daß sie an der Intervallgrenze stetig und mit stetiger Tangente ineinander übergehen. Denn an der linken Grenze des mittleren Zeitintervalles verschwindet das zweite Integral der Umsatzformel (7b), an der rechten

Grenze das erste. In beiden Fällen werden die Integrationsgrenzen der betreffenden Integrale einander gleich. Demnach haben die drei Funktionen an den entsprechenden Intervallgrenzen zunächst einmal gleiche Funktionswerte. Daß sie an diesen Stellen auch gleiche Tangenten haben, zeigt man ganz ebenso, indem man unter dem Integrationszeichen differentiert.

Es muß auf folgenden Umstand hingewiesen werden: Alle drei Raumumsatzformeln lassen sich, wenn man von ihrer anschaulichen Bedeutung absieht und sie nur als analytische Funktionen von t

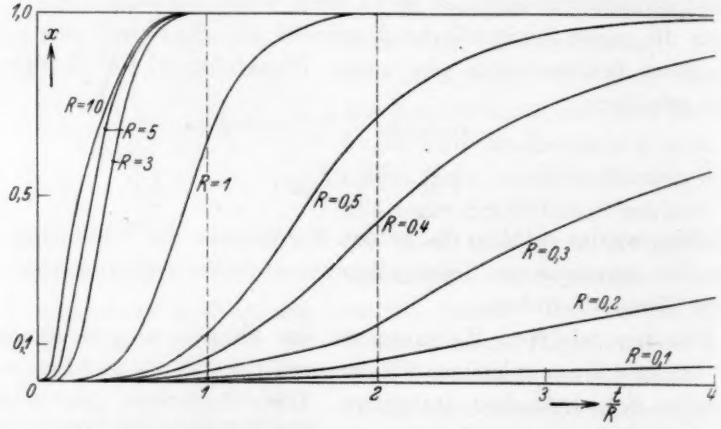

Abb. 2. Der Umsatz in Bruchteilen des maximal möglichen Umsatzes als Funktion von t/R. Bis zur ersten gestrichelten Senkrechten werden die Kurven durch Formel (7a) dargestellt, zwischen den beiden gestrichelten Senkrechten durch Formel (7b), nach der zweiten Senkrechten durch Formel (7c).

auffaßt, über die Grenzen der für sie als Umsatzformeln bestehenden Gültigkeitsbereiche hinaus fortsetzen und für die gesamte Zeitachse definieren. Das ergibt dann drei verschiedene analytische Funktionen. Im ersten Zeitintervall folgt der Raumumsatz für die Kugel der ersten analytischen Funktion. Am Ende des ersten Zeitintervalles geht der Raumumsatz stetig und mit stetiger Tangente auf die zweite analytische Funktion über. Dieser folgt er dann bis zum Ende des zweiten Zeitintervalles und geht hier ebenfalls stetig und mit stetiger Tangente auf die dritte Funktion über. Die Raumumsatzkurve kann also nicht als geschlossener analytischer Ausdruck gegeben werden, sie ist vielmehr aus drei Stücken dreier verschiedener analytischer Funktionen aneinandergestückelt. Wollte man trotzdem einen geschlossenen Aus-

druck für die gesamte Zeitachse geben, so könnte dies nur durch eine Interpolationsformel geschehen, nicht aber durch eine exakte Formel.

In Abb. 2 ist der berechnete Umsatz für Teilchen verschiedener Radien für den Sonderfall $k_1 = k_2 = 1$ dargestellt. Als Zeiteinheit ist ein relatives Maß gewählt, nämlich für jeden Teilchenradius diejenige Zeitspanne, welche die Elementarreaktion eines einzelnen Keimes zum Durchwachsen des Kugelhalbmessers braucht. Durch die gestrichelten Senkrechten sind die Zeitintervalle gekennzeichnet, in denen die einzelnen Umsatzformeln gelten: (7a) links, (7b) in der Mitte, (7c) im rechten Intervall. Es zeigt sich, daß für große Radien nur Formel (7a) in Frage kommt und für kleine Radien mit Ausnahme der Induktionsperiode nur (7c). Kurven der ersten Art sollen vom Typus I heißen, Kurven der zweiten Art vom Typus II. Zwischen den beiden verhältnismäßig reinen Typen vermittelt ein „Übergangstypus" ohne scharfe Grenzen. Für diesen Übergangstypus spielt Formel (7b) eine wesentliche Rolle.

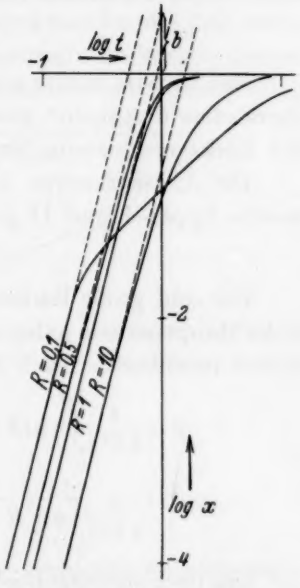

Abb. 3. Der Logarithmus des relativen Umsatzes als Funktion des Logarithmus der Zeit. Die Abbildung zeigt das t^4-Gesetz der Induktionsperiode.

Trägt man dann den Logarithmus des absoluten Umsatzes gegen den Logarithmus der absoluten Zeit auf, so erhält man Abb. 3. Es zeigt sich: In der Induktionsperiode folgt der Umsatz einem t^4-Gesetz, wie es von FISCHBECK und SPINGLER experimentell gefunden wurde. Die t^4-Parallele liegt für kleinere Radien weiter nach links. Ebenfalls für kleinere Radien weichen die Kurven früher von dieser Geraden ab und folgen ein Stück weit sehr nahe einer t^1-Parallelen, um sich schließlich der Zeitachse asymptotisch zu nähern. So die Kurven des Typus II. Die Kurven des Übergangstypus folgen besonders lange ihren t^4-Parallelen. Die Kurven vom Typus I rücken dann immer weiter nach rechts; der Winkel zwischen der t^4-Parallelen und der Zeitachse wird in immer weiterem Bogen überbrückt, ohne daß aber dabei noch einmal Geraden

für irgendeinen Exponenten angenähert werden, wie dies bei Typus II für den Exponenten 1 der Fall war.

Das t^4-Gesetz in der Induktionsperiode gilt für alle Umsatztypen gemeinsam, wie Abb. 3 zeigt. Es läßt sich rechnerisch aus Formel (7a) herleiten. Man braucht dazu nur die e-Funktion in die MACLAURINsche Reihe zu entwickeln und nach dem ersten Gliede abzuziehen. So erhält man schließlich die Näherungsfunktion:

$$x \approx \frac{k_1 N_0 k_2^3 \pi t^4}{2R} \quad \text{für kleine } t. \tag{8}$$

Der Umsatz müßte also während der Induktionsperiode dem Teilchenradius umgekehrt proportional sein. In Abb. 3 zeigt sich das an der Linksverschiebung der t^4-Parallelen mit abnehmendem Radius.

Die Umsatzkurven in der Hauptperiode werden nun für die beiden Typen I und II gesondert behandelt.

1. Typus I.

Für sehr große Radien, d. h. für Typus I, kann man den Umsatz in der Hauptperiode näherungsweise durch eine einfache Abschätzungsformel berechnen. Nach Formel (7a) wird nämlich:

$$\left.\begin{aligned} x = \frac{3}{4R^3\pi}\int_0^{k_2 t} 4\pi(R-z)^2 (I)\,dz = 3\frac{k_2 t}{R} - 3\left(\frac{k_2 t}{R}\right)^2 + \left(\frac{k_2 t}{R}\right)^3 \\ - \frac{3}{4R^3\pi}\int_0^{k_2 t} 4\pi(R-z)^2 e^{-\frac{R}{R-z}(E(z,t))}\,dz. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Das noch stehengebliebene Integral wird zweimal vergrößert, wenn man 1. den Faktor $(R-z)^2$ durch den größeren Faktor R^2 und 2. im Exponenten den Faktor $R/R-z$ durch den kleineren Faktor 1 ersetzt. Damit ist dann das Integral auf folgende Form gebracht:

$$J(t) < \frac{3}{R}\int_0^{k_2 t} e^{-\left(k_1 N_0 k_2^3 \pi \frac{t^3}{3} - k_1 N_0 \pi z^2 t + \frac{2}{3}\pi z^3 \frac{k_1 N_0}{k_2}\right)} dz.$$

Hierfür gibt es die asymptotische Abschätzung:

$$\frac{3}{R}\int_0^{k_2 t} e^{-E(z,t)}\,dz \sim \frac{3k_2 t}{R}\sqrt{\frac{\pi}{t^3}} = \frac{3k_2}{R}\sqrt{\frac{\pi}{t}}.$$

Die Abweichung des relativen Umsatzes von der nach HUME und COLVIN angestellten Rechnung[1]) wird also für große Zeiten kleiner

[1]) Vgl. hierzu: K. L. MAMPEL, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 43—57. Formel (6), S. 47.

als der obige Wert. Voraussetzung war dabei natürlich, daß $R > k_2 t$ für passende t bleibt. Im selben Sinne gilt dann auch angenähert die Formel von FISCHBECK und SCHNAIDT[1]):

$$\frac{k_2 t}{R} = 1 - \sqrt[3]{1-x}. \tag{9a}$$

In Wirklichkeit bleibt der Umsatz immer kleiner als er durch diese Näherungsfunktion angegeben wird. Dieser Umstand führt bei der graphischen Bestimmung der Nullpunktskorrektion für die Zeit dazu, daß der durch diese Näherungsfunktion ermittelte Nullpunkt immer noch etwas nach positiven Zeiten zu verschoben bleibt. Anschaulich

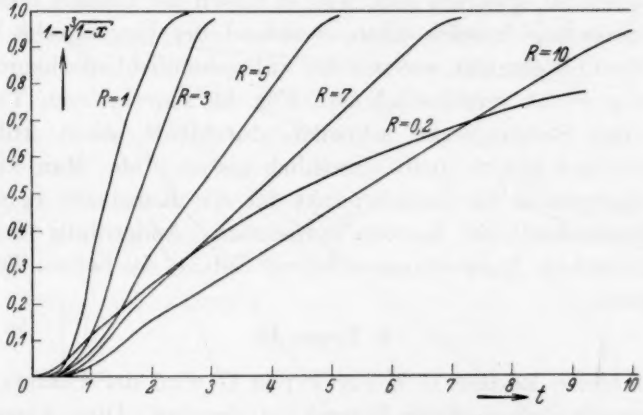

Abb. 4. Umsatzkurven des Typus I. Es ist $1-\sqrt[3]{1-x}$ gegen die Zeit aufgetragen. Für den Radius $R=0{\cdot}7$ ist eine ebenso berechnete Umsatzkurve vom Typus II mit eingezeichnet.

kann man sich die Gültigkeit dieser Näherungsformel so klarmachen: Noch ehe die erste von einem Keim ausgewachsene Umsatzkugel den Mittelpunkt des kugelförmigen Teilchens erreicht hat, ist eine glatte Reaktionszone auf einer Schichtkugel fast vollständig ausgebildet worden. Diese schreitet dann mit konstanter Geschwindigkeit konzentrisch gegen den Mittelpunkt des Teilchens vor.

Setzt man die nach Formel (9) berechneten Werte für x in (9a) ein und trägt die erhaltenen Funktionswerte gegen die Zeit auf, so ergibt sich das charakteristische Bild der Abb. 4: Für große Radien folgt die Kurve im wesentlichen der $k_2/R \cdot t$-Geraden. Nur

[1]) K. L. MAMPEL, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper. Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 43—57. Formel (9), S. 48.

in der Induktionsperiode tritt eine leichte Ausbuchtung nach unten auf. Diese wird für kleine Radien immer stärker und erstreckt sich auf immer weitere Bereiche der Kurve. Schließlich kann beim Übergangstypus von einer Annäherung an die erwähnte Gerade nicht mehr die Rede sein. Zum Vergleich ist in die Abbildung eine für den Typus II umgerechnete (für $R=0{\cdot}2$) Kurve eingezeichnet worden. Es läßt sich leicht ein kennzeichnender Unterschied der zwei Typen aus der Abbildung ablesen: Für die Kurven vom Typus I wächst das Steigungsmaß allmählich, durchläuft ein Maximum und nähert sich dann von oben asymptotisch einem konstanten Wert. Dieser Verlauf wird für die Versuche zu erwarten sein, weil in diesen der Umsatz tatsächlich hundertprozentig werden kann, während der theoretische Umsatz diesen Wert nie erreicht, was aus der wahrscheinlichkeitstheoretischen Herleitung leicht verständlich ist. Für die Kurven vom Typus II wächst das Steigungsmaß schneller, durchläuft schon früher ein Maximum und nimmt dann allmählich bis zu 0 ab. Man wird also das Steigungsmaß als Anhaltspunkt für die Konstante k_2 nur aus dem Endabschnitt der Kurven entnehmen. Andernfalls läuft man bei unkritischem Auswertungsverfahren Gefahr, die beiden Typen zu verwechseln.

2. Typus II.

Für kleine Radien, d. h. für Typus II wird der Umsatz in der Hauptperiode einfach durch Formel (7c) gegeben. Diese Formel läßt sich etwas umgestalten und so auf folgende Form bringen:

$$x = 1 - e^{-4\pi k_1 N_0 R^2 t} \cdot \frac{3}{R^3} \int_0^R dz (R-r)^2 \cdot e^{\frac{4}{3}\pi \frac{k_1 N_0}{k_2} R(4R^2 - 2Rz + z^2)} . \qquad (10)$$

Das jetzt noch stehengebliebene Integral stellt eine von t unabhängige Konstante c_1 dar. Formel (10) ist somit identisch mit einer zweiten Formel von COLVIN und HUME[1]). Von der Umsatzgleichung für monomolekulare Reaktionen unterscheidet sich Formel (10) durch das Auftreten des Faktors c_1. Dieser bedingt, daß die theoretische Umsatzkurve bei Extrapolation auf die Zeit 0 im allgemeinen nicht durch den Nullpunkt der Zeitachse geht. Diese Abweichung spielt mit abnehmendem Radius eine immer geringere Rolle.

[1]) K. L. MAMPEL, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper. Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 43—57. Formel (8), S. 47.

Die Konstante c_1 läßt sich als Funktion von R durch graphische Integration ermitteln. Für numerische und tabellarische Auswertung ist es vorteilhafter, folgende Substitution auszuführen: $(R-z)=v$.

$$c_1 = \frac{3e^{4\pi\frac{k_1}{k_2}R^3}}{R^3}\left(\frac{e^{\frac{4}{3}\pi\frac{k_1}{k_2}R^3}}{\frac{8}{3}\pi\frac{k_1}{k_2}} - \frac{1}{\frac{8}{3}\pi\frac{k_1}{k_2}R}\int_0^R e^{\frac{4}{3}\pi\frac{k_1}{k_2}v^2}dv\right). \qquad (10\,a)$$

Das nun noch stehengebliebene Integral stellt eine bereits tabellierte Funktion dar, ist also leichter zu handhaben als das ursprüngliche Integral.

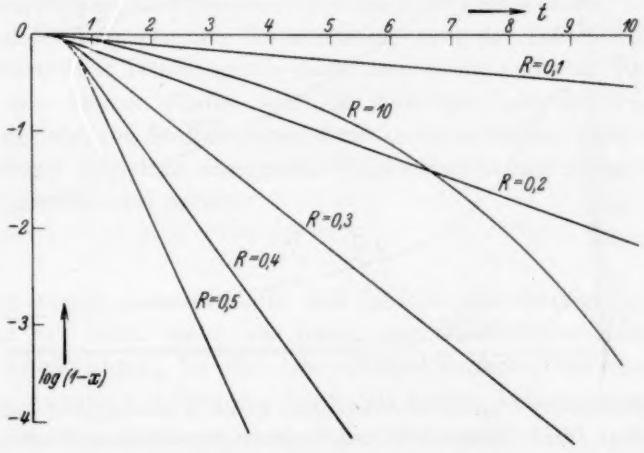

Abb. 5. Umsatzkurven des Typus II. Es ist $\log(1-x)$ gegen die Zeit aufgetragen. Für den Radius $R=10$ ist eine ebenso umgerechnete Umsatzkurve vom Typus I mit eingezeichnet.

Das charakteristische Bild für die Zeitumsatzformeln nach Typus II ergibt sich, wenn man den $\log(1-x)$ gegen die Zeit aufträgt. Abb. 5 zeigt solche Kurven. Sie gehen mit waagrechter Tangente vom Nullpunkt aus, verlaufen zunächst gekrümmt nach unten und gehen schließlich in Geraden über. Dieses Bild wird man auf alle Fälle erhalten, auch wenn der natürliche Nullpunkt der Zeit nicht bekannt ist. Denn es wird

$$t = t_b - t_0$$

und

$$\ln(1-x) = 4k_1N_0\pi R^2t_b - 4k_1N_0\pi R^2t_0 + \ln c_1. \qquad (11)$$

Hierin ist nun t_b die Variable und t_0 eine Konstante. Man erhält also auf alle Fälle Geraden mit dem Steigungsmaß $4k_1N_0\pi R^2$. Diese Werte

liefern für bekannte Teilchengrößen Anhaltspunkte nur für das Produkt $k_1 N_0$. Dabei wird man es dann bewenden lassen müssen, da die Flächendichte der aktiven Stellen auf einer Kristalloberfläche wahrscheinlich nach Herkunft und Vorbehandlung schwankt. Untersucht man aber einheitliches Material, so wird N_0 konstant sein, und man erhält mindestens die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie für k_1 zu messen. Auch in Abb. 5 ist zum Vergleich eine Kurve vom Typus I miteingezeichnet. Diese verläuft in flachem weitem Bogen nach unten. Eine Verwechslungsmöglichkeit ist kaum gegeben.

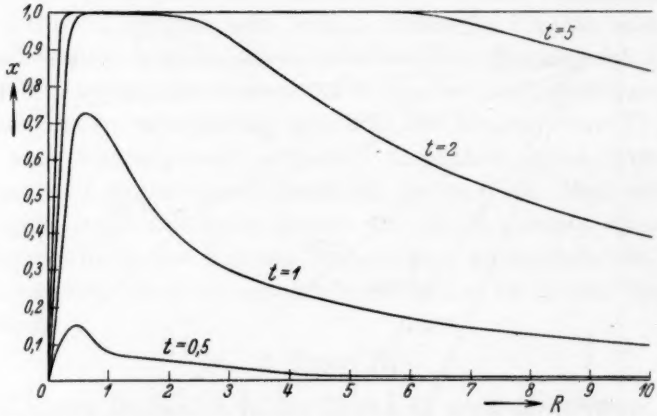

Abb. 6. Der relative Umsatz für verschiedene Zeiten in Abhängigkeit vom Radius der Teilchen. Die Abbildung zeigt das Maximum der Umsatzgeschwindigkeit für die Teilchen vom Übergangstypus.

Aus Kurven, die Typus I möglichst rein verkörpern, lassen sich also Anhaltspunkte zur Bestimmung von k_2 gewinnen. Ebenso kann man aus den Kurven, die den Typus II gut darstellen, ein Maß für $k_1 N_0$ abnehmen. Für die jeweils fehlende Konstante läßt sich aus der Parallelverschiebung der t^4-Geraden in der Induktionsperiode ein weiteres Maß gewinnen. Denn diese Geraden schneiden die Ordinatenachse in den Punkten:

$$y = \log \frac{k_1 N_0 k_2^3 \pi}{2R}.$$

Sehr ungünstig liegt der ganze Fall für den Übergangstypus. Hier hat man nämlich nur die Parallelverschiebung der t^4-Geraden für die Induktionsperiode. Es läßt sich allenfalls hoffen, durch Veränderung der Teilchengröße in das Gebiet reiner Typen zu gelangen. Das Vorliegen des Übergangstypus zeigt sich einmal wie schon er-

wähnt daran, daß das t^4-Gesetz der Induktionsperiode besonders lange gilt, und dann an der Lage der maximalen Umsatzgeschwindigkeit. Liegt diese nicht schon bei sehr kleinen Umsätzen, sondern bei mittleren Umsätzen, so weist das schon auf das Vorliegen des Übergangstypus hin.

In Abb. 6 wird der Umsatz in Abhängigkeit vom Teilchenradius für verschiedene Zeiten dargestellt. Es zeigt sich, daß die maximale Umsatzgeschwindigkeit ganz ausgeprägt bei den Radien vom Übergangstypus liegt. Nach größeren und kleineren Radien hin fällt die Umsatzgeschwindigkeit stark ab. Die experimentelle Beobachtung dieses Verhaltens wird aus zwei Gründen erschwert werden: 1. Es tritt während der Versuche eine Selbstzerkleinerung der Teilchen ein. Von einer definierten Teilchengröße kann dann nicht mehr die Rede sein. 2. Bei sehr kleinen Radien wird die Annahme konstanter Flächendichte der aktiven Stellen sicher nicht mehr zutreffen. Man wird zu der anderen Annahme steigender Flächendichte mit abnehmendem Radius greifen und setzen:

$$N_0 = \frac{\bar{N}_0}{r^2}.$$

Das kommt darauf hinaus, daß die Zahl der aktiven Stellen pro Teilchen und nicht mehr, wie bisher, pro Oberfläche dieselbe wird. Einen Anhaltspunkt für das tatsächliche Zutreffen der einen oder anderen Annahme liefern die folgenden beiden Beziehungen:

1. Die Parallelverschiebung der t^4-Geraden der Induktionsperiode wird für die Annahme der konstanten Flächendichte gegeben durch:

$$b = \log \frac{k_1 N_0 k_2^3 \pi}{2 R}.$$

Für die Annahme zunehmender Flächendichte mit abnehmendem Radius kommt dagegen:

$$b = \log \frac{k_1 \bar{N}_0 k_2^3 \pi}{2 R^3}.$$

2. Das Steigungsmaß der $\log (1-x)$-Geraden des Typus II wird für die erste Annahme:

$$\operatorname{tg} \alpha = 4 k_1 N_0 \pi R^2.$$

Für die zweite Annahme wird:

$$\operatorname{tg} \alpha = 4 k_1 \bar{N}_0 \pi.$$

Gleichzeitig ergibt sich natürlich für Typus II eine andere Abhängigkeit der Konstanten c_1 vom Teilchenradius. Die zweite Annahme würde vor allem die Folge haben, daß die Umsatzgeschwindigkeit

mit abnehmendem Radius bei schon kleinen Radien nicht dauernd abnimmt, sondern schließlich konstant wird.

Es ist also möglich gemacht worden, die beiden Konstanten k_1 und k_2 zu trennen. Eine absolute Bestimmung wird infolge des Fehlens von Formfaktoren und infolge des Auftretens der Konstanten N_0 wahrscheinlich unmöglich sein. Es genügt ja aber, die Aktivierungsenergien herauszubekommen. Und das gelingt sicher bei Verwendung einheitlichen Versuchsmaterials. Damit wird es dann auch möglich, durch Auswertung der Umsatzkurven Aufschlüsse über die Keimbildungsprozesse und ihre Beeinflussung durch äußere Faktoren zu erhalten. So können die modernen Theorien, vor allem die von VOLLMER am Experiment geprüft werden.

Zusammenfassung und Schluß.

Ausgehend von einer einfachen Modell-Vorstellung über den Reaktionsmechanismus heterogener Reaktionen werden Zeitumsatzformeln für den Fall abgeleitet, daß die Substanz ein Pulver aus lauter gleichgroßen Kugeln darstellt. Dabei stellt sich heraus, daß man auf dem beschrittenen Wege keine geschlossene Formel für den gesamten Reaktionsverlauf erhält, sondern drei Formeln für verschiedene Zeitabschnitte, die an den Abschnittsgrenzen stetig und mit stetiger Tangente ineinander übergehen.

Die möglichen Umsatzkurven werden in drei Typen eingeteilt:

1. Typus. Für große Radien gilt weitgehend nur die Umsatzformel des ersten Zeitabschnittes. Diese läßt sich gut annähernd durch die bekannte Formel: $k_2 t/r = 1 - \sqrt[3]{1-x}$, und zwar um so besser, je größer der Radius ist. Bei der graphischen Bestimmung von k_2 ist einige Vorsicht geboten. Sie darf nur im Endabschnitt der Reaktion vorgenommen werden.

2. Typus. Für kleine Radien gilt weitgehend das Gesetz:

$$x = 1 - c_1 e^{-4\pi k_1 r^2 t}.$$

Diese Funktion wird bei genügend kleinen Radien nahezu eine Gerade. Zur graphischen Bestimmung der Konstanten $k_1 \cdot N_0$ verwendet man die Gleichungsform:

$$\log (1-x) = c_2 - 4\pi k_1 N_0 r^2 t.$$

3. Übergangstypus. Dieser Typus ist gekennzeichnet durch maximale Umsatzgeschwindigkeit. Der Wendepunkt der Umsatzkurve liegt bei mittleren Umsätzen, während er sonst bei niederen Umsätzen

liegt. Die Kurven lassen sich weder durch den 1. Typus noch durch den 2. Typus annähern.

Für alle Typen wird eine Induktionsperiode gefunden, während der der Umsatz einem t^4-Gesetz folgt. Diese Induktionsperiode ist bei Kurven vom 1. und 2. Typus kurz, bei Kurven vom Übergangstypus lang. Aus der Parallelverschiebung der t^4-Geraden bei der doppeltlogarithmischen Darstellung lassen sich Schlüsse auf die noch fehlende zweite Konstante beim 1. oder 2. Typus ziehen. Der Achsenabschnitt auf der Ordinatenachse wird zu

$$b = \log \frac{k_1 N_0 k_2^3 \pi}{2 R}$$

gefunden. Dabei bleibt allerdings die Schwierigkeit der Undefiniertheit des Zeitnullpunktes bestehen.

Der Einfluß der Teilchengröße zeigt sich in der maximalen Umsatzgeschwindigkeit für die Radien des Übergangstypus. Für größere und kleinere Radien soll die Umsatzgeschwindigkeit kleiner sein. Für sehr kleine Radien wird die Annahme einer anderen Abhängigkeit der Flächendichte aktiver Stellen auf der Oberfläche der einzelnen Teilchen des Pulvers gemacht. Die experimentelle Untersuchung dieser Verhältnisse wird durch die Selbstzerkleinerung der Teilchen während der Reaktion sicher sehr erschwert werden.

Herrn Prof. Dr. K. Fischbeck und Herrn Prof. Dr. U. Wegner möchte ich auch an dieser Stelle für ihr reges Interesse an der Arbeit und für wertvolle Ratschläge danken.

Heidelberg, Institut für physikalische Chemie.

6. August 1940.

Bücherschau.

Autenrieth-Rojahn, Quantitative chemische Analyse. 6. verbesserte Auflage. Durchgesehen von o. Prof. Dr. O. KELLER. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939. XV, 256 S. mit 14 Abb. Leinen 11.— RM.

Das bekannte und viel empfohlene Buch ist zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien bestimmt. Es umfaßt daher ein größeres Gebiet als die nur auf chemische Bedürfnisse zugeschnittenen Werke von TREADWELL und BILTZ, ist aber des Raumes wegen auf eine schärfere Auswahl und knappere Darstellung angewiesen. Es ist daher besonders erfreulich, daß auch neue und neueste gute Verfahren gebührend berücksichtigt worden sind. Nur hier und da vermißte der Referent ihm sehr nützlich gewordene Methoden, z. B. die Bestimmung des *Ca* direkt als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ oder die Fällung und Wägung des *Co* als $Co(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$. An einigen Stellen wären geringe Änderungen in einer Neuauflage zweifellos sehr vorteilhaft.

Im Abschnitt „Theoretische Bemerkungen" könnte z. B. den Darstellungen des Massenwirkungsgesetzes und des Löslichkeitsproduktes geeignetere Beispiele zugrunde gelegt werden, da die Anwendung des Molekülbegriffes auf typische Salze in Lösung unseren heutigen Vorstellungen nicht mehr entspricht.

Bei der Fällung des *HgS* erscheint es sehr zweckmäßig, die Lösung vorher genügend mit H_2SO_4 anzusäuern. Die Ermittlung des *Sb* als Sb_2O_4 könnte angesichts der nicht immer leicht realisierbaren Definiertheit dieses Oxydes weggelassen werden.

Bei der Bestimmung des *Ni* als Dimethylglyoximkomplex wäre der Hinweis sehr angebracht, daß die Reaktionsflüssigkeit nach der Fällung nicht kalt werden möchte, um die Ausscheidung schwer entfernbaren überschüssigen Diacetyldioxims zu vermeiden.

Bei der Bildung des $K_3Co(NO_2)_6$ dürfte nach sonstigen komplexchemischen Erfahrungen zuerst das $K_4[Co(NO_2)_6]$ entstehen, dessen Oxydation durch HNO_2 dann prompt zum *Co*(III)-Komplex führt.

Soll Fe^{II} neben quantitativ zu bestimmendem Cl'-Ion oxydiert werden, so erscheint die Verwendung von rauchender NO_3H — auch in der Kälte — sehr gewagt. H_2O_2 ist entschieden vorzuziehen.

Aus verschiedenen Gründen wäre es wünschenswert, wenn künftig unbestimmte Angaben wie Zusatz von viel NH_4Cl oder bedeutender Überschuß von NH_3 u. ä. vermieden werden. Die Erfahrung lehrt, daß der Lernende damit nicht viel anfangen kann, und daß präzisere Angaben schon aus didaktischen Gründen nötig sind. Auch die mehrfach auftretende Wendung: „kommt es auf größere Genauigkeit an" sollte vermieden werden. Der Chemiker soll eben dazu angehalten werden, von vornherein die jeweilige Methode in der gediegensten Form anzuwenden.

Im Abschnitt Organische Reagenzien wäre es sehr zweckmäßig, die Formeln der Reagenzien und Niederschläge anzuführen, damit der Praktikant auch selber die Faktoren berechnen kann und überhaupt einen Begriff vom Wesen und der Art der Reagenzien bekommt.

Ein definiertes $Sn(OH)_4$ kennt man nicht, es empfiehlt sich die Schreibweise $SnO_2 \cdot xH_2O$.

Eine unklare Bemerkung befindet sich auf S. 36. „Eventuelle Grünfärbung des Filtrates, wenn H_2SO_4 (?) in Lösung gegangen ist." Statt H_2SO_4 ist hier wohl ein Sulfid wie FeS gemeint.

Auf Druckfehler ist wohl der falsche Schmelzpunkt des $AgCl$ zurückzuführen. Statt 260° muß es lauten 455° (S. 20).

S. 56 muß es in der Überschrift Fällungsmittel, nicht Füllungsmittel heißen.

Fr. Hein.

Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie: Die Elemente der achten Gruppe. IV. Band, 3. Abteilung, 4. Teil. Nickel und seine Verbindungen. 2. Lieferung. Leipzig: Verlag von S. Hirzel 1939. XXIV, Seite 829—1139 mit 524 Abb. Brosch. 40.— RM.

Die vorliegende Lieferung behandelt Legierungen und Verbindungen des Nickels mit Metalloiden der ersten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems. In systematischer Ordnung werden zunächst die Systeme *Ni—H*, *Ni—B*, *Ni—C*, *Ni—Si*, *Ni—N*, *Ni—P*, *Ni—As*, *Ni—Sb*, *Ni—Bi*, *Ni—S*, *Ni—Se* und *Ni—Fe* besprochen; es folgen darauf die Zweistoff-, Dreistoff- und Vierstofflegierungen mit Nickel und alsdann ein Sonderabschnitt über Magnetismus der Nickel-Metall-legierungen, dem sich die Legierungen des Nickels mit ferromagnetischen Metallen anschließen. Zum Schluß sind die tertiären und polynären Legierungen mit *Ni* und *Fe* bzw. *Ni* und *Co* zusammengestellt.

Wie immer kann man auch bei dieser Lieferung des Abeggs die gründliche und sorgfältige sowie kritische Bearbeitung hervorheben. Bis 1939 wurde die Literatur berücksichtigt. Die Wiedergabe vieler aufschlußreicher Diagramme erleichtert die Kenntnisnahme des umfangreichen Materials ungemein. *Fr. Hein.*

J. D'Ans, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. II. Teil: Untersuchungsmethoden der allgemeinen und anorganisch-chemischen Technologie und der Metallurgie. Berlin: Julius Springer 1939. XXII, 879 S. Mit 114 Abb. Leinen 84.— RM. III. Teil: Untersuchungsmethoden der organisch-chemischen Technologie. Mit einem Gesamtsachverzeichnis für das Haupt- und Ergänzungswerk, bearbeitet von Dr. Hilde Erdmann. 1940. XXII, 972 S. Mit 198 Abb. Leinen 96.— RM.

In diesen beiden Bänden (der I. Teil ist in Bd. 185, S. 469 besprochen) ist eine überwältigende Fülle von Erfahrungen zusammengefaßt, die dem Chemiker in den verschiedensten Teilgebieten seines Wirkens überaus wertvolle Anhaltspunkte bieten können. Um eine Vorstellung von der Mannigfaltigkeit des Inhaltes zu geben, sollen hier zunächst die Titel der Beiträge, die mehr als einige Seiten Umfang haben, aufgeführt werden. Soweit dafür ein neuer Verfasser gewonnen worden ist, wird der Name beigefügt.

II. Teil: Feste und flüssige Brennstoffe (Dipl.-Ing. R. Walcher), Flüssige Kraftstoffe (Dr. C. Zerbe), Mineralöle und verwandte Produkte (ders.), Gasfabrikation (Dr. D. Witt), Cyanverbindungen (Dr. F. Schuster), Calciumcarbid und Acetylen (Dr. U. Stolzenburg), Verflüssigte und komprimierte Gase (Dr. A. Orlicek), Die Luft (Prof. Dr. W. Liesegang), Physikalisch-chemische Untersuchung

für die Kesselspeisewasserpflege (Dr. A. Splittgerber), Untersuchung von Trink- und Brauchwasser (Dr. R. Strohecker), Abwässer (Dr. P. Sander), Boden (Prof. Dr. F. Scheffer), Futtermittel (Prof. Dr. W. Wöhlbier), die Fabrikation der Schwefelsäure (Dr. Ing. Fr. Specht), Die Fabrikation der schwefligen Säure (ders.), Sulfat und Salzsäurefabrikation (ders.), Die Industrie des Chlors (ders.), Handelsdüngemittel (Doz. Dr. L. Schmitt), Die anorganischen Farbstoffe (Dr. G. Wittmann), Mörtelbindemittel (Prof. Dr. R. Grün), Keramik (Dr. Ing. A. Dietzel), Glas (ders.), Email und Emaillierung (ders.), Aluminium, Beryllium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel, Vanadin, Zink.

III. Teil: Zuckerfabrikation (Dr. Ing. G. Dorfmüller), Spiritus (Prof. Dr. J. Grossfeld), Branntwein und Liköre (ders.), Wein (ders.), Explosivstoffe und Zündwaren (Dr. Ph. Naoúm und Dr. Ing. A. Berthmann), Zellstoff- und Papierfabrikation (Prof. Dr. G. Jayme), Papier (Prof. Dr. R. Korn und Dipl.-Ing. F. Burgstaller), Mechanisch-technologische Prüfung von Gespinstfasern (Prof. Dr. Ing. H. Sommer und Dr. H. Mendrzyk), Kunstfasern (Prof. Dr. W. Weltzien und Dr. K. Windeck-Schulze), Leime und Gelatine (Dr. E. Sauer), Gerbstoffe und Leder (Prof. Dr. A. Küntzel), Kautschuk und Gummiwaren (Dr. S. Reissinger), Mechanisch-technologische Prüfung von Gummi (ders.), Kunststoffe (Dr. Ing. W. Esch), Untersuchung der Lacke und Anstrichfarben (Dr. W. Toeldte), Fette, Wachse und aus diesen erzeugte Produkte (Prof. Dr. H. P. Kaufmann und Dr. S. Funke), Lipoide Doz. Dr. W. Halden), Wasch- und Reinigungsmittel (Dr. B. Wurzschmitt), Ätherische Öle (Dr. Ing. H. Thomas), Organische Farbstoffe (Dr. Ing. E. van Hulle, Dr. Ing. Messmer und Dr. P. Rabe), Chemische Präparate (Dr. H. Leonhardt und Dr. G. Hamann).

Besonders hervorzuheben ist noch, daß in dem Beitrag über Luft eine Abgrenzung der physikalischen und chemischen Untersuchung der Raumluft und der Verfahren zur Untersuchung in freier Luft vorgenommen worden ist. Ganz neu und recht gelungen ist der Beitrag über Lipoide. Ferner ist den Wasch- und Reinigungsmitteln, die bisher dem Beitrag über Fette und Wachse angegliedert waren, ein besonderer Beitrag gewidmet worden.

Die Behandlung der meisten Beiträge zeichnet sich durch große Eindringlichkeit und Straffheit der Bearbeitung aus. Bei einzelnen Darstellungen hat man den Eindruck, daß zu weit ausgeholt worden ist. Bei einem Werk, das den Fortschritt in den letzten Jahren widerspiegeln soll, sollten allzu elementare Fragen, deren Klärung weit zurück liegt, außer Betracht bleiben, besonders wenn dann nicht einmal auf die in der neueren Zeit erfolgte Behebung von noch vorhanden gewesenen Mängeln eingegangen wird. Auch erscheint es angebracht, daran zu denken, daß allzu bestimmte Angaben über die Ausführung einer Bestimmung ohne einschränkenden Hinweis auf die noch vorhandenen Klippen und Unklarheiten leicht den Eindruck entstehen lassen können, daß ein Problem bereits völlig geklärt sei. Dies kann eine Beeinträchtigung der weiteren Forschung mit sich bringen. Aber trotz dieser Unebenheiten, die nur vereinzelt auftreten und daher nicht als charakteristisches Merkmal für die Behandlung angesprochen werden dürfen, muß man der großen Leistung, die mit diesen Bänden zum Abschluß gebracht worden ist, staunende Bewunderung entgegenbringen. Der Herausgeber und der Verlag, wie auch die Bearbeiter der einzelnen Beiträge sind zur Vollendung der gewaltigen Arbeit zu beglückwünschen. — Eine sehr bemerkenswerte Steigerung erfährt der Nutzen,

der von diesem Werk ausgehen kann, durch das sorgfältig bearbeitete Gesamtsachverzeichnis, das sowohl das Haupt- wie auch das Ergänzungswerk umfaßt.

W. Böttger.

M. Straumanis und A. Ievinš, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. 1. Aufl. Berlin: Julius Springer 1940. 106 S. Mit 36 Abb. Kart. 9.60 RM.

Die Verfasser geben einen umfassenden Überblick über die besonders von ihnen entwickelte röntgenographische Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Durch Verfeinerung und Präzisierung der Arbeitsmethoden für Pulveraufnahmen wird ohne Anwendung von Standardsubstanzen höchste Genauigkeit erreicht. Die asymmetrische Anordnung des zylindrischen Filmes gestattet durch Ausmessung desselben, den effektiven Filmdurchmesser zu bestimmen; Filmschrumpfung und ungenaue Kenntnis des Kameradurchmessers werden als Fehlerquellen ausgeschaltet. Die methodischen Einzelheiten der Aufnahme- und Vermessungstechnik werden unter Anführung zahlreicher praktischer Beispiele so ausführlich und übersichtlich beschrieben, daß ein Einarbeiten in diese Präzisionsmethode nach dieser Beschreibung leicht gemacht wird. Der erste Teil ist der Aufnahmetechnik bei der Pulvermethode gewidmet. Im zweiten Teil wird gezeigt, daß es auch mit Hilfe der asymmetrischen Methode möglich ist, nach der Drehkristallmethode genaueste Bestimmung der Gitterkonstanten durchzuführen.

W. Borchert.

G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe. Berlin: Julius Springer 1939. VI, 194 S. mit 184 Abb. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

Das Buch bringt eine umfassende Darstellung der Gefügeregelungen in metallischen Werkstücken. Ausgehend von der Kennzeichnung der verschiedenen Arten dieser Regelungen werden die Verfahren zu ihrer Bestimmung, unter denen die röntgenographischen eine bevorzugte Stellung einnehmen, beschrieben. Es folgt eine sehr eingehende Darstellung der bekannten Wachstums-, Verformungs- und Rekristallisationstexturen, an die sich ein Abschnitt über die Entstehung der Gefügeregelungen anschließt. Den Abschluß bildet eine eingehende Würdigung des Einflusses der Texturen auf die Werkstückseigenschaften.

Trotzdem es sich bei der Texturforschung um einen sehr jungen Zweig der Metallkunde handelt, hat sie doch schon wesentliche technische Bedeutung erlangt. Dies geht sehr eindringlich aus dem letzten Abschnitt des Buches hervor, der die Bedeutung der Texturen auch für die magnetischen Eigenschaften eingehend beschreibt.

Jeder an der Weiterbildung unseres Verständnisses der Metalle Interessierte, vor allem jeder mit der Gütesteigerung unserer metallischen Werkstoffe Betraute wird das Erscheinen des Buches von Wassermann, der selbst einer der erfolgreichen Pioniere des behandelten Gebietes ist, nicht nur dankbar begrüßen, sondern es auch als Nachschlagewerk bald nicht mehr missen wollen.

Die Güte von Druck und Ausstattung seien noch besonders erwähnt.

E. Schmid.

Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Herausgegeben von O. KRÖHNKE und G. MASING. Bd. 3: Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen. Leipzig: S. Hirzel 1940. XXIV und 615 S. Mit 198 Abb. Geh. 47.50 RM., geb. 50.— RM.[1])

Nachdem in den ersten beiden Bänden die Grundlagen und Einzelerscheinungen der Korrosion behandelt worden sind, ist der vorliegende Band dem Thema Korrosionsschutz gewidmet. Nach einer kurzen allgemeinen Übersicht von W. H. CREUTZFELD finden sich folgende Einzelbeiträge: Die Vorbereitung der Oberfläche bei Eisen und Stahl für Schutzüberzüge (F. EISENSTECKEN, W. HARTMANN und G. THANHEISSER); Ölfarben und Lacke (H. WOLFF); Schutz durch Celluloseesterlacke (H. WOLFF); Schutz durch bituminöse Anstriche und durch Deckschichten (F. EISENSTECKEN und W. HARTMANN); Korrosionsschutz durch künstliche Harze (R. HESSEN); Vinylpolymerisate als Korrosionsschutz (G. SCHULTZE); Das Emaillieren (F. EISENSTECKEN und W. HARTMANN); Das Phosphatverfahren und ähnliche Rostschutzverfahren (F. EISENSTECKEN und W. HARTMANN); Chemische und elektrochemische Färbungen als Korrosionsschutz (H. KRAUSE); Korrosionsschutz durch elektrolytische Metallniederschläge (M. SCHLÖTTER); Oberflächenschutz des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen durch Oxydschichten (H. RÖHRIG und H. LUX); Bemerkungen über das Beizen von Nichteisenmetallen (H. RÖHRIG).

Der vorliegende Band ist weitgehend den Verfahren der industriellen Praxis gewidmet und dennoch keineswegs eine aufzählende Sammlung von Arbeitsvorschriften. Die übersichtliche Darstellung und die Ordnung nach leitenden Gesichtspunkten muß besonders anerkannt werden, gerade auch in Abschnitten, in denen die Theorie zunächst zurücktreten muß, so z. B. in dem Abschnitt über Ölfarben und Lacke, während andere Abschnitte (z. B. Vorbereitung der Oberfläche bei Eisen und Stahl) in größerem Umfang auf theoretische Überlegungen der Grundlagenforschung zurückgreifen können, wenn auch in manchen Punkten noch eine eingehendere Analyse der bestimmenden Faktoren möglich wäre. Der Abschnitt Korrosionsschutz durch elektrolytische Metallniederschläge entspricht nicht immer dem heutigen Stand der Grundlagenforschung, baut aber auf eingehenden Einzelerfahrungen des Verfassers auf und ist hierdurch eine wertvolle Ergänzung anderer Darstellungen größeren Umfangs. Die Abschnitte über Phosphatverfahren als Schutz für Eisen sowie über elektrolytische Oxydation von Aluminium werden von Interessenten besonders begrüßt werden.

Insgesamt ist der vorliegende Band eine äußerst wertvolle Bereicherung des Schrifttums. Anschaffung und Gebrauch können wärmstens empfohlen werden.

Carl Wagner.

H. Dörrie, Grundriß der Physik mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungen. 1. Aufl. Breslau: Ferd. Hirt 1940. 836 S. mit 456 Abb. Geh. 18.— RM., geb. 20.— RM.

Die Reihe der Lehrbücher der Physik ist durch das vorliegende um ein weiteres vergrößert worden. Nach seinem Umfang und Preis läßt es sich bis zu einem gewissen Grade mit dem bekannten Lehrbuch der Physik von WESTPHAL in Parallele

[1]) Besprechung von Bd. 1: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 161; von Bd. 2: Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 393.

setzen, ohne daß dieser Vergleich hier weiter ausgesponnen werden soll. Das Buch versucht eine möglichst gleichmäßige Berücksichtigung der Physik in experimenteller und theoretischer Hinsicht einschließlich der wichtigsten technischen Anwendungen.

Die Ausstattung ist sehr gut und der Druck so übersichtlich, wie man es nur in einer Erstauflage zu finden pflegt, wo noch nicht spätere Ergänzungen zum Komprimieren nötigen. *M. Czerny.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 38: Thallium. Lieferung 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1940. 151 S. 20 Abbildungen im Text. Geh. 25.— RM.

Die Lieferung bringt zunächst die *Tl*-Legierungen und dann die Verbindungen mit Sauerstoff bis Jod. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin, Teil C. Lieferung 2 und 3. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1940. 211 S. 2 Abbildungen im Text. Geh. 35.— RM.

Die Lieferungen enthalten eine Darstellung der zahlreichen komplexen und Doppelverbindungen des Platins von solchen mit *Li* bis *Ir*. *v. Wartenberg.*

Vorträge der Hauptversammlung 1938 der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. Berlin: VDI-Verlag 1939. 113 S. 1 farbiges Kunstdruckblatt und 317 Abb. Brosch. 6.— RM.

Die Vorträge der Münchener Tagung liegen in einem besonderen Berichtsheft gesammelt vor. Neben dem Hauptthema „Werkstoffprüfung als Grundlage der Entwicklung und Verwendung der Metall-Legierungen" werden in einer Reihe von Kurzvorträgen die verschiedensten Gebiete der Metallkunde behandelt.

E. Schmid.

Neue Bücher.

Bijvoet, J. M., Kolkmeijer, N. H. und MacGillavry, C. H.: Röntgenanalyse von Kristallen. 228 Seiten mit 200 Abbildungen. Deutsche umgearbeitete Ausgabe. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

Biltz, W.: Ausführung qualitativer Analysen. X, 180 Seiten mit 14 Figuren im Text und 1 Tafel. 6. erweiterte Auflage. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940.) Geh. 8.50 RM., geb. 9.60 RM.

Burkhardt, A.: Technologie der Zinklegierungen. 2. Aufl. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. Köster. Band 1.) XII, 324 Seiten mit 525 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 36.— RM., geb. 37.80 RM.

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck. Lief. 3. S. 477 bis 868. (Leipzig, Georg Thieme Verlag 1940.) Geh. 39.20 RM.

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.-M. Schwab. Zweiter Band: Katalyse in Lösungen. VII, 452 Seiten mit 34 Abbildungen im Text. (Wien: Julius Springer 1940.) Geh. 45.— RM., geb. 48.— RM.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. III. Quantitative Analyse. (Berlin: Julius Springer 1940.)
Band Ia. Elemente der ersten Hauptgruppe (einschließlich Ammonium). XV, 404 Seiten mit 31 Abbildungen. Geh. 51.— RM., geb. 54.— RM.
Band IIa. Elemente der zweiten Hauptgruppe. XI, 446 Seiten mit 13 Abbildungen. Geh. 57.— RM., geb. 60.— RM.

Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 3. Aufl. 1. Band. XII, 616 Seiten mit 26 Abbildungen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940.) Geh. 20.— RM., Lw. 21.80 RM.

Kopfermann, H.: Kernmomente. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen Band IV.) XVI, 270 Seiten mit 117 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940.) Geh. 19.60 RM., Lw. 21.60 RM.

Mittasch, A.: Julius Robert Mayers Kausalbegriff. Seine geschichtliche Stellung. Auswirkung und Bedeutung. VII, 297 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1940.)
— Julius Robert Mayers Stellung zur Chemie. Mit Anhang: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1940.) Geh. 1.20 RM.

Paarmann, S.: Chemie des Waffen- und Maschinenwesens. 2. Aufl. V, 266 Seiten mit 54 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geb. 12.— RM.

Schulze, A.: Metallische Werkstoffe für Thermoelemente. (Beiträge zur Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen. Heft 10.) VII, 100 S. (Berlin: N. E. M.-Verlag und Buchvertrieb Dr. Georg Luttke 1940.) Kart. 8.40 RM.

Ubbelohde, L.: Zur Viscosimetrie. Anhang: Umwandlungstabellen für Viscositätszahlen. 3. vermehrte und verbessert Auflage mit 11 Abbildungen. 54 Seiten. (Leipzig: S. Hirzel 1940.) Kart. 10.— RM.

Valentiner, S.: Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft. VI, 127 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1940.) Geh. 8.50 RM., geb 10.— RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.